(Constantes — *Continuação)*

Equações químicas	Constantes de equilíbrio (pH = 0)	
$Zn^{++} + OH_2 \rightleftarrows Zn(OH)^+ + H^+$	0,245	Latimer [7]
$Zn^{++} + 2OH_2 \rightleftarrows ZnO_2^= + 4H^+$	4×10^{-40}	Latimer »
$Zn(OH)_2 \rightleftarrows ZnO_2^= + 2H^+$	5×10^{-29}	Latimer »
Designação de espécie química	**Solubilidade a pH = 13,8**	
$(OH)_2Cd$	$10^{-5,15}$ moles/litro	Piater [17]

6.2.2 — **Equações químicas e equações E — pH**

A) Cádmio

1) $Cd^{++} + 2\varepsilon \rightleftarrows Cd$

$$E_1 = -0{,}402 + 0{,}029_5 \log [Cd^{++}]$$

3) $(OH)_2Cd + 2H^+ + 2\varepsilon \rightleftarrows Cd + {}_2OH_2$

$$E_3 = -0{,}029 - 0{,}059_1\, pH$$

7) $OCd + 2H^+ + 3\varepsilon \rightleftarrows Cd + OH_2$

$$E_7 = 0{,}062_8 - 0{,}059_7\, pH$$

8) $CdO_2H^- + 3H^+ + 2\varepsilon \rightleftarrows Cd + {}_2OH_2$

$$E_8 = 0{,}580 - 0{,}088_5\, pH + 0{,}029_5 \log [CdO_2H^-]$$

2) $(OH)_2Cd + 2H^+ \rightleftarrows Cd^{++} + {}_2OH_2$

$$pH_2 = 7{,}1 - \frac{1}{2} \log [Cd^{++}]$$

4) $CdO_2H^- + H^+ \rightleftarrows (OH)_2Cd$

$$pH_4 = 18{,}{,}95 + \log (CdO_2H^-]$$

6) $OCd + 2H^+ \rightleftarrows Cd^{++} + OH_2$

$$pH = 7{,}95 - \frac{2}{2} \log [Cd^{++}]$$

5) $CdO_2H^- + H^+ \rightleftarrows OCd + OH_2$

$$pH_5 = 17{,}4 + \log [CdO_2H^-]$$

B) Zinco

1) $Zn^{++} + 2\varepsilon \rightleftarrows Zn$

$$E_1 = -0{,}763 + 0{,}029 \log Zn^{++}]$$

2) $(OH)_2Zn + 2H^+ + 2\varepsilon \rightleftarrows Zn + {}_2OH_2$

$$E_2 = -0{,}44 - 0{,}059_1\, pH$$

3) $ZnO_2^- + 4H^+ + 2\varepsilon \rightleftarrows Zn + {}_2OH_2$

$$E_3 = 0{,}445 - 0{,}118\, pH + 0{,}029_5 \log [ZnO_2^=]$$

4) $(OH)_3Zn + 2H^+ \rightleftarrows Zn^{++} + {}_2OH_2$

$$pH_4 = 5{,}45 + \frac{1}{2} \log [Zn^{+}]$$

5) $Zn^{++} + OH_2 \rightleftarrows Zn(OH)^+ + H^+$

$$pH_5 - = 9{,}61 + \log \frac{[Zn(OH)^+]}{[Zn^{++}]}$$

6) $Zn^{++} + {}_2OH_2 \rightleftarrows ZnO_2^= + 4H^+$

$$pH_6 = 9{,}85 + \log \frac{[ZnO_2^=]}{[Zn^{++}]}$$

7) $(OH)_2Zn \rightleftarrows ZnO_2^= + 2H^+$

$$pH_7 = 14{,}8 + \log [ZnO_2^=]$$

8) $ZnO_2^= + H^+ \rightleftarrows ZnO_2H^-$

$$pH_8 = 15 - \log \frac{[ZnO_2H^-]}{[ZnO_2^=]}$$

9) $OZn + 2H^+ \rightleftarrows Zn^{++} + OH_2$

$$pH_9\ 11{,}9 = \log [Zn^{++}]$$

10) $ZnO_2^{=} + 2H^+ \rightleftarrows OZn + OH_2$

$$pH_{10} = 14{,}25 + \log [ZnO_2^{=}$$

6.2.3 — Interpretação dos diagramas

Estes metais tem diagramas simples visto cada um só ter um óxido e um hidróxido estáveis e os iões só terem um estado de oxidação + 2.

Os diagramas são muito semelhantes quanto ao domínio de estabilidade dos iões simples em relação aos respectivos óxidos ou hidróxidos. Contudo o hidróxido e o óxido de cádmio são muito mais resistentes à acção dos iões OH^- do que os de zinco, porque as linhas correspondentes estão bastante deslocadas para o lado dos valores altos de pH; isto confere ao cádmio oxidado apreciável resistência às soluções alcalinas (desde que não contenham iões capazes de complexar o cádmio).

Comportamento electroquímico

6.2.3.1 — *Acção reductora*

A simples observação dos gráficos mostrando as linhas fronteiras de estabilidade de cada metal, situadas nas regiões redutoras do plano, tanto em meio ácido como em meio básico, indicam como propriedade característica destes dois metais, serem muito redutores especialmente o Zn cuja linha de equilíbrio com Zn^{++} a 10^{-6} iões grama/litro se encontra abaixo de —1volt.

A posição dessas linhas abaixo da linha de redução da água faria prever a fácil decomposição da água por ambos os metais. Na prática essa decomposição não é tão fácil como parece pois como o sistema da água é lento temos de fazer entrar a sobretensão do hidrogénio que justamente é muito grande sobre estes dois metais. Só haverá oxidação pela água quando a distância entre a linha de oxidação do metal e a linha da redução de água for superior à sobretensão do hidrogénio sobre o metal dado.

Isso passa-se só em meio ácido ou neutro.

É esta sobretensão que explica que os metais puros sejam pouco atacados pela água neutra desarejada (o ar dissolvido actua como despolarizante deixando de haver deposição de hidrogénio e portanto sobretensão).

Outras acções redutoras do Zn e do Cd podem ser interpretadas pelos diagramas.

Assim o «redutor de Jones» constituído por zinco amalgama é muito usado em Química Analítica quando se pretende titular por oxidimetria uma forma reduzida cujo potencial normal é baixo.

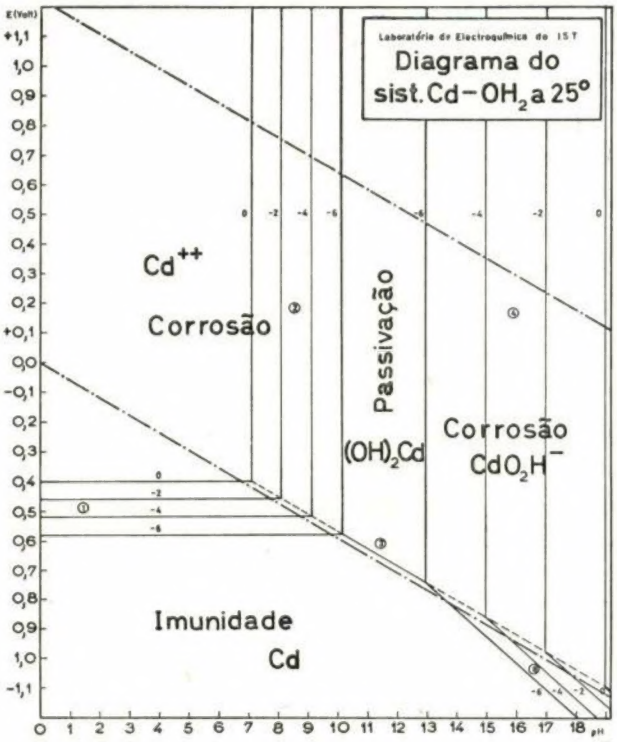


Fig. 9 — Diagrama do sistema Cd - OH_2 a 25° C, considerando como únicos constituintes sólidos, o metal e o hidróxido. (A zona de estabilidade do óxido, não representada, é abrangida pela do hidróxido)

O seu efeito redutor é enérgico fazendo passar

Cr^{6+} a Cr^{2+} ($E_0 = -0{,}41$ v), V^{5+} a V^{2+} ($E_0 = -0{,}25$ v), U^{4+} a U^{3+} ($E_0 = -0{,}61$ v)

sendo esta última redução, parcial, pela proximidade deste valor com o E_0 de oxidação do Zn ($E_0 = -0{,}76$ v) e considerando ainda que o amalgama tem precisamente um potencial superior.

Uma aplicação importante das propiedades redutoras destes dois metais é o processo industrial de protecção denominado «Processo de Conversão dos Cromatos». Consiste na formação duma película muito fina à superfície do metal que aumenta a resistência à corrosão e facilita a boa adesão quer de tintas quer de vernizes protectores ou decorativos.

As «películas de conversão» dos cromatos obtêm-se por imersão rápida como se vê no

quadro junto numa solução de cromato em meio ácido (ou seja de dicromato). (Há números patentes de banhos destinados a este fim; Ex.: os processos americanos «Cronak»», «Iridite», «Unichrome» etc., para Zn e Cd).

Sabe-se por estudos de raios X, que a película formada logo após a imersão se encontra amorfa no estado de gel; a película só se torna dura e cristalina depois de desidratada. [19]

Segundo a maioria dos autores esta película é constituída por O_3Cr_2 e segundo outros por cromato básico de crómio $O_3Cr_2 . O_3Cr . x OH_2$. [18]

A formação de uma película de óxido é perfeitamente explicável pelos diagramas, (ver diagrama do crómio); e nós interpretamos os factos experimentais do seguinte modo:

O pH dos banhos destinados a simples imersão varia de 0 a 3,5; nestas condições, o sistema cromato será representado por um ponto situado na região acima das linhas 11 e 12 e à esquerda de 17 A acção redutora do Zn e do Cd quando mergulhados no banho indicado deve conduzir à produção de Cd^{++} e de Zn^{++}; mas como a imersão é rápida, a camada de líquido ácido que vem aderente é neutralizada pelo metal segundo reacção $Zn + {}_2H^+ \rightarrow Z^{++} + {}_2H$; aumentando o pH da película líquida e tendo havido redução pelo Zn ou Cd, a forma estável é, segundo o diagrama, hidróxido de crómio formando o gel que se observa na prática e o estudo dos raios X confirma. Em condições mais favoráveis (pH mais alto) o próprio óxido de crómio O_3Cr_2 (linha 20) poder-se-ia formar directamente sobre os metais (película negra que se observa na prática da oxidação anódica?)

É claro que a redução dos cromatos não é apenas realizada pelo Zn e Cd. O uso industria estas soluções é extensivo a todos os metais capazes de acção redutora enérgica como o Al, Mg, Fe, etc.

6.2.3.2 — *Associação galvânica*

O baixo potencial destes metais permite-lhes realizar a protecção catódica doutras menos electropositivo; o Zinco é largamente aplicado com estes fins mas o Cádmio, embora menos electropositivo substitui-o com vantagem nos casos de aplicação em meios alcalinos (maior resistência à corrosão).

Assim a cadmiagem do ferro e do aço (seguida de protecção por «películas de conversão») é hoje muito usada embora este metal seja mais caro do que o zinco.

Estes dois metais e especialmente o Zinco são muito usados em associação com outros metais mais nobres com o fim de obter pilhas destinadas a geradores de corrente.

Evidentemente, para um elemento galvânico poder ser usado como tal é condição necessária embora não suficiente, possua elevada tensão aos terminais.

Esta é uma das razões do uso generalizado do

Valores de pH e tempos de imersão habituais na formação de «películas de conversão» dos cromatos sobre Cd e Zn

Tipo dos Banhos	pH	Temperatura	Tempo de imersão	Cor das películas
A) — Banho de imersão Polimento químico — Películas de resistência média à corrosão	0,0 a 1,5	21°C a 38°C	5 a 25 s máx. 60 s	iridiscente claro, azulado ou amarelo
B) — Banhos de imersão Sem polimento — Máxima resistência à corrosão	1,0 a 3,5	16°C a 32°C	15-45 s 1-5 min	amarelo, azeitona ou negro
C) — Oxidação anódica sem polimento 0,5 a 5 A/dm2	2,5 a 6,0	16°C a 32°C	3 a 5 min	amarelo ou negro

Zn como ânodo pois é entre os metais que são pràticamente estáveis em presença da água aquele que fica mais abaixo na série electroquímica, o que se deve à sua elevada sobretensão de hidrogénio e ao seu carácter acentuadamente electropositivo. São casos bem conhecidos as pilhas de Daniel e de Leclanché. Nos últimos 15 anos tem sido aperfeiçoada, para produção em larga escala, a pilha de Ruben [20] que foi usada pelos serviços de Rádio do Exército Americano durante a última guerra. É muito estável durante armazenamento mesmo em climas tropicais. O seu rendimento de corrente é 4 a 7 vezes superior ao das outras para o mesmo volume; tem f. e. m. mais constante durante a descarga do que a Leclanché, embora um pouco inferior.

A constituição da pilha de Ruben pode ser representada por:

$$\overset{-}{Zn} \mid OZn, OHK, OHg \mid \overset{+}{Hg}$$

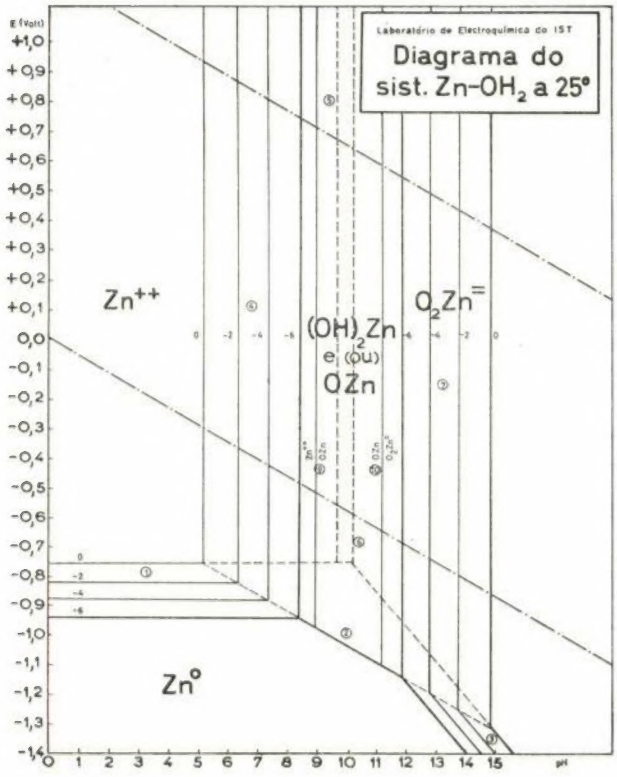


Fig. 10 — Diagrama do sistema $Zn\text{-}OH_2$ a 25° C. As linhas a tracejado representam os equilíbrios das formas iónicas entre si e o metal

Cujo ânodo é constituído por Zinco em pó ou em lâmina e o eléctrólito uma solução concentrada de OHK inìcialmente saturada com OZn.

A tensão aos terminais é muito constante, reproductível até $\pm$ 1 mV e regula por 1,34 V depois de atingido o equilíbrio; no início de formação apresenta valores mais altos, próximo de 1,5 V.

O estudo da posição relativa das linhas dos diagramas de Zn e Hg no plano E — pH permite interpretar quer o valor experimental de equilíbrio quer os valores mais elevados que se verificam no início.

O mecanismo do seu funcionamento foi discutido por vários autores e é correntemente aceite como reacção global que acompanha o débito de corrente:

$$Zn + OHg + OH_2 \rightarrow (OH)_2\,Zn + Hg$$

cujo valor de $E_0 = 1{,}348$ V a 25°C concorda com o valor experimental de equilíbrio.

Ora a partir dos diagramas do Zn e Hg pode-se obter este valor de 1,34 V quer a partir da hipótese anterior, quer se admita a reacão:

$$Zn + HgO_2H^- + {}_2OH^- \rightarrow ZnO_2^= + Hg$$

pois a mesma diferença de ordenadas também aparece na região dos iões $ZnO_2^=$ e HgO_2H^- para as pequenas concentrações.

Contudo isto só se deve passar no início, a pH mais altos que os de equilíbrio e deve ser a causa dos altos valores da tensão que se observam no início antes de atingido o equilíbrio; com efeito, os coeficientes angulares das rectas referentes aos equilíbrios $Zn/ZnO_2^=$ e Hg/HgO_2H^- são apreciàvelmente diferentes e por isso a diferença de potencial entre os respectivos eléctrodos variará acentuadamente com o pH durante o débito dacorrente.

Pelo contrário as rectas correspondentes aos equilíbrios $Zn/(OH)_2Zn$ e Hg/OHg são paralelas e a sua distância é sempre 1,3 V, sem depender do pH.

Os diagramas permitem assim, não só confirmar o mecanismo usualmente considerado, mas ainda interpretar a razão dos «falsos» valores de equilíbrio iniciais.

6.2.3.3 — *Corrosão*

Em água pura, desarejada, tanto o cádmio como o zinco sofrem apenas ligeira corrosão, sem franca libertação de hidrogénio. Como se disse anteriormente as elevadas sobretensões de

hidrogénio sobre estes dois metais tornam a respectiva de composição da água num fenómeno muito lento.

Alguns autores admitem que nalguns pontos de superfície dos metais se dá a descarga de H, em pequena quantidade, formando hidridos, cuja

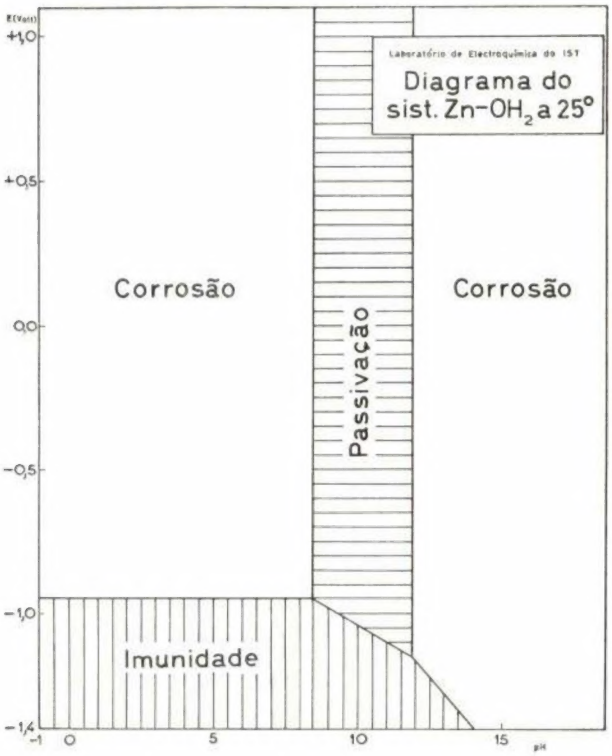


Fig. 11 — Diagrama de corrosão do zinco

camada adsorvida à superfície inibe a corrosão de progredir. O potencial do eléctrodo depende então essencialmente do potencial do hidrido. Há vários factos experimentais a favor desta teoria.

Em soluções arejadas os metais recombrem-se de uma película esbranquiçada de óxido ou de hidróxido, o que se pode atribuir à acção despolarizante do oxigénio dissolvido.

O que se passa aqui deve ser idêntico ao que acontece com o ferro (ver diagrama respectivo).

Os diagramas justificam plenamente a grande maioria dos ensaios experimentais feitos sobe o Cd e o Zn. Afim de não alongar demasiadamente o assunto apresentamos sòmente os seguintes resultados citados por O. Gatty e R Spooner (21). O Cádmio, quando imerso em soluções salinas (ou pouco ácidas) desarejadas, apresenta um potencial práticamente estacionário em toda a zona de ph compreendida entre 0 e 10; para valores superiores de pH, o potencial torna-se mais negativo, como mostra o quadro ao lado.

Por outro lado, a quantidade de Cádmio dissolvido é muito pequena até ph = 10. Estes Estes factos estão em absoluto acordo com o gráfico:

Os potenciais ~ — 0,54 encontram se na região das muito pequenas concentrações do Cádmio — muito fraca corrosão —. A pH = 13,8 o Cádmio encontra-se passivado e o potencial já não corresponde a uma superfície de Cd em contacto com os seus iões mas sim a uma superfície de Cádmio recoberto de $(OH)_2$ Cd em contacto com iões OH^-.

Cádmio

Soluções desarejadas	pH	Potencial do Cd 18° C	Observações
Cl H	3	— 0,542	Atmosferas
	4	— 0,540	de H_2
	5	— 0,545	
O H K	9	— 0,538	—
	10	— 0,553	Valores de
	13,8	— 0,758	Ej compreendidos

Experiências paralelas conduzidas com o Zinco ajustam-se igualmente à interpretação permitida pelo diagrama.

6.3 — Diagrama do sistema Magnésio-Água a 25° C

POR HENRIQUE COUTINHO LEOTTE TAVARES
NUNO SHEARMAN DE MACEDO DE ALVARENGA

É natural que o cálculo e traçado deste diagrama tenha já sido feito, porém não encontrámos qualquer referência a este respeito nas diversas publicações anteriores a 1955 [10], ano dos últimos «Comptes Rendus» da C. I. T. C. E., que nos foi possível obter. O seu traçado é muito simples visto tratar-se dum metal com um único estado de oxidação, + 2, e portanto com um

número restrito de compostos; além do óxido e do hidróxido, a literatura menciona a existência comprovada de peróxidos cuja representação correcta não podemos fazer por falta de dados termodinâmicos correspondentes. É evidente que a sua posição no diagrama se deve localizar nos regiões de formação do óxido, mas a altos potenciais, visto que uma das vias de obtenção dos peroxidos consiste num processo anódico, e ainda porque estes são oxidantes tão enérgicos que decompõem a água.

6.3.1 — **Dados termodinâmicos**

Formula da espécie química	Energias úteis de formação a 25° C (em kcal-mol^{-1}) $(\Delta G_0)_f$	Referências
a) Formas sólidas		
Mg (c)	0,000	
OMg (c)	—136,13	N.B.S. [6]
O_2Mg (?)	?	
$(OH)_2Mg$ (c)	—199,27	N.B.S. [6]
b) Formas dissolvidas		
H^+ (aq.)	0,000	N.B.S. [6]
OH^- (aq.)	—37,595	» »
OH_2 (liq.)	—56,69	» »
Mg^{++} (aq.)	—108,99	» »
$Mg(OH)^{++}$(aq.)	—149,73	—
	(calculado a partir da constante de hidrólise pK = 11,7	Charlot[11]

6.3.2 — **Equações químicas e equações de potencial —pH**

1) $Mg(OH)^+ + H^+ \rightleftarrows Mg^{++} + OH$

$$pH_1 = 11,7 - \log \frac{[Mg^{++}]}{[Mg(OH)^+]}$$

3) $(OH)_2Mg + 2H^+ \rightleftarrows Mg^{++} + 2OH_2$

$$pH_3 = 8,47 - \frac{1}{2} \log [Mg^{++}]$$

4) $OMg + 2H^+ \rightleftarrows Mg^{++} + OH_2$

$$pH_4 = 10,75 - \frac{1}{2} \log [Mg^{++}]$$

8) $OMg + H^+ \rightleftarrows Mg(OH)^+$

$$pH_8 = 9,85 - \log [Mg(OH)^+]$$

9) $(OH)_2Mg + H^+ \rightleftarrows Mg(OH)^+$

$$pH_9 = 5,25 - \log [Mg(OH)^+]$$

2) $Mg^{++} + 2\varepsilon \rightleftarrows Mg$

$$E_2 = -2,36 + 0,029_5 \log [Mg^{++}]$$

5) $OMg + 2H^+ + \varepsilon \rightleftarrows Mg + OH_2$

$$E_5 = -1,730 - 0,059_1\, pH$$

6) $Mg(OH)^+ + H^+ + 2\varepsilon \rightleftarrows Mg + OH_2$

$$E_6 = -2,020 - 0,029_5\, pH - 0,029_5 \log [MgOH^+]$$

7) $(OH)_2Mg + 2H^+ + 2\varepsilon \rightleftarrows Mg + {}_2OH_2$

$$E_7 = -1,850 - 0,059_1\, pH$$

6.3.3 — **Interpretação do diagrama**

6.3.3.1 — *Generalidades*

Se compararmos os diagramas do cádmio, zinco, alumínio e magnésio, salta à vista a semelhança do do cádmio com o do magnésio e o do zinco com o do alumínio no que respeita ao caracter anfotérico, respectivamente fraco e forte, dos seus hidróxidos, e portanto quanto à largura do seu domínio de passivação.

Por outro lado, a semelhança geral dos diagramas sugere semelhança de propriedades electroquímicas o que constitui, como se sabe, um dos factores favoráveis à formação de ligas binárias do tipo solução-sólida, especialmente entre metais cujos átomos apresentam a mesma valência e dimensões próximas. De facto quaisquer destes quatro metais formam, entre si, ligas binárias deste tipo, como é bem conhecido.

Apesar das ligas formadas por deposição catódica nunca constituirem soluções-sólidas, o facto anterior pode ter interesse nos estudos de electrodeposição visto que, em muitos casos, depois de se depositarem uma ou várias camadas metálicas sobre um metal de base, é necessário sujeitar as peças assim preparadas, a um tratamento térmico.

Ora não é de excluir a hipótese de poder resultar, deste tratamento, a aliação entre os metais electrodepositados, conduzindo à formação de soluções sólidas se para tal existirem factores favorisantes e estas ligas têm, sobre as heterogéneas, a vantagem de maior resistência à corrosão.

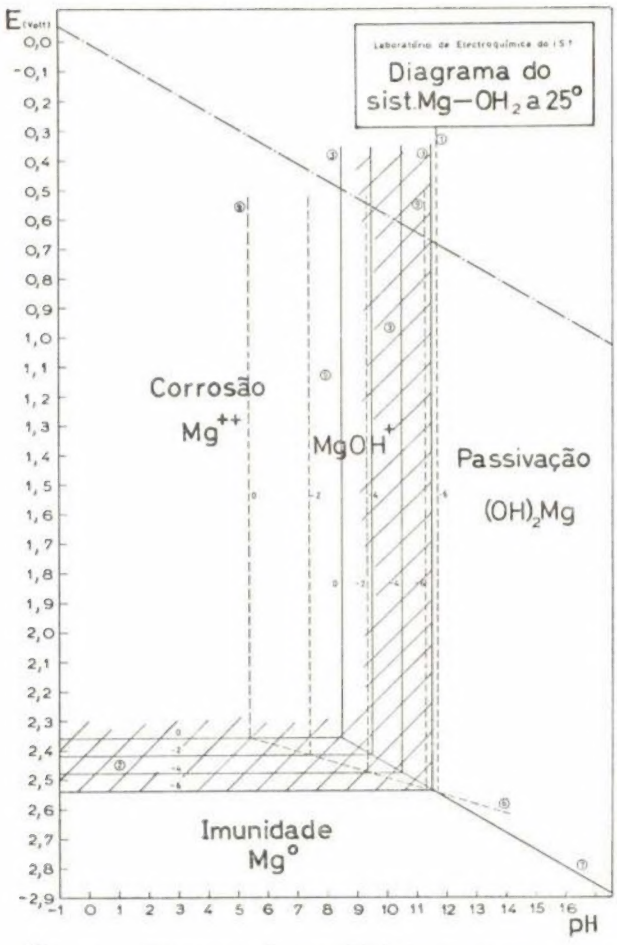


Fig. 12 — Diagrama de estabilidade do sistema magnésio-água a 25° C. A posição relativa das linhas a traço interrompido e a traço cheio, que sereferem, respectivamente, aos iões Mg (OH)+ e Mg++, mostra que este predomina sempre sobre aquele, a linha de iguais concentrações (1), encontrando-se já no domínio de estabilidade do hidróxido

6.3.3.2 — *Propriedades do magnésio e dos seus compostos*

As linhas fronteiras de estabilidade do magnésio situando-se nas regiões extremamente negativos dos meios redutores, mostra não só que o magnésio puro é um reductor enérgico, decompondo a água a qualquer valor de pH, como ainda faz prever a sua grande afinidade para o oxigénio visto a ordem de sucessão dos metais na série electroquímica ser idêntica à da classificação destes segundo os «calores de oxidação».

Quanto aos iões de magnésio apenas o ião Mg^{++} se pode considerar importante, apresentando um domínio de estabilidade de tal modo vasto que se sobrepõe ao da água, estendendo-se até á zona alcalina.

A tendência destes iões para a hidrólise está patente no diagrama, se bem que a concentração do ião Mg^{++} seja sempre muito superior à do ião $Mg\ (OH)^{+}$; assim por exemplo: na proximidade de pH ≈ q enquanto que $[Mg\ (OH)^{+}] \approx 10^{-4}$ moles/h temos $[Mg^{++}] \approx 10^{-2}$ moles/h (linhas 3 e 9) a diferença aumentando apreciàvelmente para valores inferiores do pH.

Em virtude do magnésio possuir um único estado de oxidação, + 2, não há sistemas redox dos iões de magnésio; portanto toda a química dos sais de magnésio que se passar na região de estabilidade da água (e esta é a principal e que maior interesse oferece em Química Analítica) corresponderá exclusivamente à participação do ião Mg^{++} em equilíbrios do tipo «precipitação» ou «complexação». O pH é um factor preponderante (ou na alternativa, a concentração do ião complexante).

6.3.3.3 — *Associação galvânica*

Sendo de todos os metais industriais o mais electropositivo, o magnésio está, sob este ponto de vista, altamente indicado como protector catódico de qualquer dos outros metais, como igualmente deveria poder servir de anodo em pilhas utilizadas como geradores de corrente.

a) *Protecção catódica* — Desde que se intensificou a produção do magnésio é corrente o seu uso como anodo de protecção catódica. A principal característica electroquímica que um metal deve possuir para poder ser utilizado para este fim, é ser anódico em relação a *toda a estrutura* do metal a proteger, isto é, o seu potencial em relação à solução onde ambos irão ser usados, deve ser tal que possa polarizar todos os cátodos locais que eventualmente se formem à superfície daquele. Por outro lado, interessa também, que o metal anódico tenha baixo equivalente electroquímico, assim como se deve dissolver uniformemente, isto é, não se desintegrar pelo ataque de corrosão.

Ora o magnésio satisfaz plenamente estes dois primeiros pontos de vista; basta observar as linhas dos diagramas de todos os metais, correspondentes aos equilíbrios do tipo:

$$M^{z+} + z\varepsilon \rightleftarrows M$$

para verificar que a recta correspondente ao magnésio é a que se situa a mais baixos poten-

A2-TE-1-60-330

ROMAR
UMA ORGANIZAÇÃO AO SERVIÇO DA INDÚSTRIA

TODOS OS EQUIPAMENTOS
para construção civil
e obras públicas

Exponha-nos o seu problema
O nosso Gabinete Técnico
encontrará a solução adequada

LISBOA
R. DA BOA VISTA, 83-1.º-D.
TELEFS. 672161/2/3/4/5

LUANDA
LARGO DA REPÚBLICA, 29

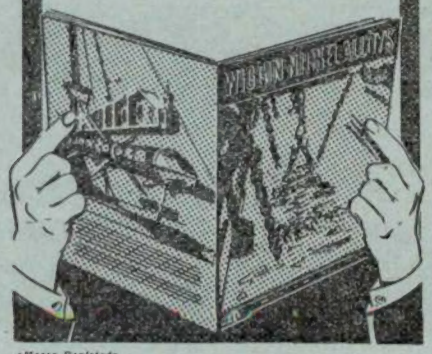
LOURENÇO MARQUES
AV. MANUEL DE ARRIAGA, 55-1.º

PORTO
R. DE SÁ DA BANDEIRA, 589
TELEFS. 25871-32205

Para grande solidez e resistência à corrosão

A LIGA CUPRONÍQUEL ***MONEL 'K'**

O nosso periódico "Wiggin Nickel Alloys" distribuido gratuitamente, publica informações várias sobre as propriedades, aplicações e fabrico de ligas Wiggin fornecidas em varões, chapas, barras, tubos, arame, etc.



*Marca Registada

A fim de suportar a exposição contínua à acção da água e a violento esforço mecânico, esta lancha, de grande velocidade, construída pela Vosper Ltd., para a Companhia Shell da Venezuela, tem dois veios de hélices em "MONEL K", uma liga "MONEL" resistente à corrosão que pode ser temperada e endurecida por tratamento térmico.

LIGAS DE NÍQUEL WIGGIN

Representantes em Portugal:

AHLERS, LINDLEY, LIMITADA,

Rua do Ferregial de Baixo 33-2° Lisboa, 2. Telef. 21321/4

Palácio do Atlântico

408 Praça D. João I, Porto. Telef. 31414/5

HENRY WIGGIN

HENRY WIGGIN & CO. LTD., BIRMINGHAM, INGLATERRA

ciais. É certo que estes equilíbrios se referem ao caso particular dos metais mergulhados numa solução dos respectivos iões, mas a mesma ordem da série electroquímica é verificada, para os potenciais de dissolução dos metais, por exem-

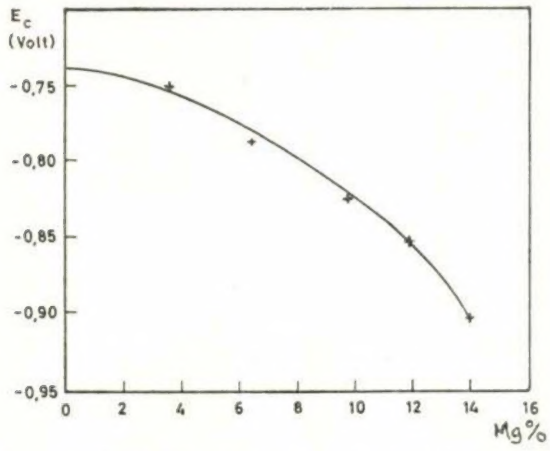


Fig. 13 — «Potencial de dissolução» em ClNa a 3 % das soluções sólidas Al-Mg, temperadas, em função do seu teor em Mg
(Escala do Elect.º Cal. Sat.º)

plo: uma solução de ClNa a 3 %, embora com outras soluções possa ser alterada. É porém sabido que o magnésio se apresenta sempre como o metal mais electropositivo.

Quanto à terceira propriedade mencionada, o comportamento do magnésio é melhorado pelo seu uso sob forma de ligas. As ligas mais convenientes sob o aspecto de uniformidade de dissolução são do tipo solução-sólida. De facto, usam-se ligas de Al-Mg, Al-Zn-Mg ou Mg-Mn, todas elas soluções sólidas com a percentagem mínima de 94 % de Mg. É evidente que esta baixa percentagem dos outros metais não alterará sensìvelmente as propriedades anódicas do magnésio, dado o seu forte carácter electropositivo, pois é sabido que é sempre o metal menos nobre que mais fortemente contribui para o «potencial» duma liga, quer esta seja homogénea quer heterogénea. A fig. 13 representando a influência do teor de magnésio nas soluções sólidas de alumínio, põe bem em evidência esta propriedade [22].

Um estudo electroquímico aprofundado, da aplicação das ligas de magnésio à protecção catódica foi feito por Robinson [23]; muitas das propriedades encontradas por este autor, se encontram reflectidas no nosso diagrama. Está porém fora do nosso propósito alongarmo-nos em pormenores.

b) *O magnésio como ânodo de baterias* — Durante a última guerra mundial, foi necessário utilizar uma pilha obedecendo às condições: grande leveza, dimensões reduzidas, armazenamento a longo prazo, sem deterioração, tensão elevada aos terminais e débito de corrente elevado. Essa pilha, preparada por T. Mullen e P. Howard [24] é constituída por um cátodo de prata-cloreto de prata e por um ânodo de magnésio metálico separados por papel altamente absorvente; o electrólito é a *água*, podendo ser utilizada a propria *água destilada*, mas mais favoràvelmente a água potável (purificada quìmicamente) ou até mesmo a água do mar.

Esta curiosa utilização da água destilada como electrólito deve-se às propriedades fortemente electropositivas do magnésio, que decompondo aquela, se dissolve, fornecendo inicialmente iões que a tornam condutora. O funcionamento é lento no início, mas acelera-se à medida que o electrólito se torna condutor.

Igualmente se deve a elevada tensão aos terminais da pilha $\sim 1{,}6$ volts em circuito aberto, à posição extrema ocupada por cada um dos electrodos na série electroquímica. O magnésio sob este ponto de vista está altamente indicado para ser usado como ânodo em baterias destinadas a geradores de corrente.

O mecanismo do funcionamento da pilha não foi ainda estudado; estamos porém quási certos de que o nosso diagrama, em face do do sistema Ag-Cl-OH_2 poderá contribuir apreciàvelmente para a sua interpretação. É uma sugestão que deixamos levantada.

6.3.3.4 — *Imunidade. Corrosão. Passivação*

A *imunidade* do magnésio apenas poderá ser mantida à custa dum sistema eléctrico exterior, em virtude da sua acentuada electropositividade. Esta questão porém nunca se põe na prática recorrendo-se a películas de passivação para proteger o metal e as suas ligas. Como o diagrama mostra, o domínio de imunidade situa-se a muito baixos potenciais e é delimitado superiormente pelas linhas 2, 5, 6 e 7.

Corrosão — É complicado o mecanismo da corrosão, ou antes, pouco conhecido, quer em meio

ácido quer em meio neutro. Várias teorias tem sido propostas parecendo-nos uma das mais interessantes a de ÓGatty e E. Spooner [21] os quais admitem a formação, nas soluções ácidas, duma película de hidrido à superfície do metal, facto pelo qual procuram explicar os valores dos potenciais de dissolucão verificados na prática e que são muito superiores aos do potencial teórico correspondente ao equilíbrio da interfase Mg/Mg^{++}.

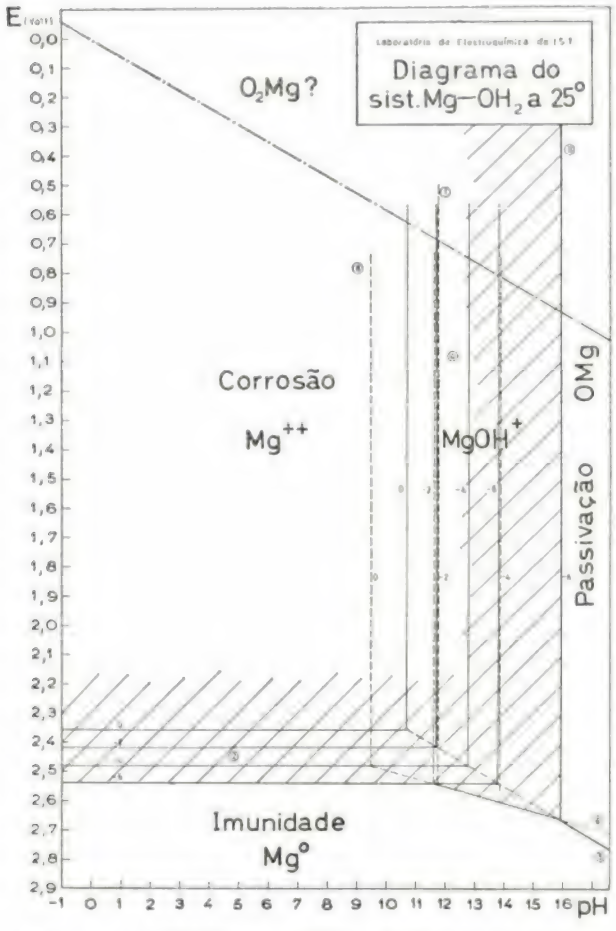


Fig. 14 – Diagrama do sistema magnésio-água a 25° C, considerando como únicos constituintes sólidos o metal e o óxido.
O tracejado delimita a zona provável de corrosão

Esta hipótese tem contra si o facto de não se ter conseguido isolar ou identificar qualquer hidrido de magnésio, embora se saiba que o metal pode absorver $\frac{2}{3}$ seu volume de hidrogénio [25].

Contràriamente ao que acontece em meio ácido cujos potenciais aumentam quando pH diminui, os potenciais em meio alcalino tendem a diminuir quando o pH aumenta; este último resultado está completamente de acordo com o diagrama.

Se bem que este não permita esclarecer muitos dos factos experimentais observados, pode no entanto constituir base de apoio na interpretação de fenómenos ainda mal conhecidos como são os da corrosão metálica.

Passivação — É fácil ver, no diagrama, quais as zonas de potencial e de pH convenientes para assegurar a passivação. Quando esta se destina a proteger o metal, isolando-o do contacto com o meio ambiente, é a formação do óxido que se procura. Dada a sua fraca conductividade, só se poderá conseguir a sua preparação por oxidação anódica, num meio em que o óxido seja poroso (caso contrário obter-se-ia uma película isolante eléctrica muito fina, insuficiente para assegurar a protecção). Deste modo a película tem de ser reforçada com tratamentos ulteriores tanto mais que o O Mg é pouco resistente à abrasão.

Usam-se também muito para o magnésio, as «películas de conversão» formadas por imersões em banhos de cromatos (ver diagramas do zinco e do cádmio bem como o do crómio). As mesmas explicações dadas a propósito daqueles metais se podem dar a propósito do magnésio, agora com mais forte razões visto este ser ainda mais reductor.

A composição dos «banhos de conversão» utilizados para o magnésio diverge um pouco dos que são usados para o cádmio e o zinco pois em virtude do magnésio (e suas ligas) se oxidar muito fàcilmente, é necessário adicionar aos banhos um decapante enérgico, fluoretos ou ácido fluorídrico, ácido azótico, afim de obter uma película de protecção suficientemente aderente.

6.4 — Diagrama do sistema Alumínio-Água a 25° C

POR ANTÓNIO DE PÁDUA LOUREIRO
DELFIM DOS SANTOS NOBRE
PEDRO REIS DOS SANTOS

A literatura referente às constantes físico-químicas dos compostos de alumínio mostra, para os mais diversos constantes, haver grande disparidade entre os valores publicados pelos vários autores.

Com respeito ao óxido e hidróxido essas divergências são apreciáveis o que se pode explicar, em parte, pelos diversos graus de hidratação dos primeiros. Mas uma das constantes que maior gama de valores pode tomar, é a constante de dissociação do hidróxido em meta-aluminato a qual, segundo o G. Charlot [11], varia de 12,1 a 14,6 (1).

Estas disparidades reflectem-se fatalmente em todos os diagramas do alumínio, qualquer dos quais se deve considerar como aproximado e provisório. O nosso afasta-se bastante do que, em 1951, publicaram M. Pourbaix, P. Delahay e P. Van Rysselberghe [1] mas aproxima-se muito do de Jos Patrie [27]. Qualquer destes autores não menciona porém, os dados termodinâmicos tomados como base de cálculo.

Nós considerámos um único óxido hidratado, a bohemite $O_3\,Al_2 . OH_2$; desprezámos também a hidrólise do ião alumínio e portanto não determinámos a zona de estabilidade dos diversos iões resultantes daquela acção, visto estes não interferirem nas propriedades que pretendemos estudar.

Só depois de terminado o cálculo do diagrama nos foi possível obter a última edição das tabelas de Latimer [8] pelo que tivemos de proceder ao cálculo do valor de (ΔG_o) do ião meta-aluminato aqual foi determinada a partir do conhecimento do produto de solubilidade (2) da bohemite, a 25 °C

$$(Al\,O_2^-)^2\,(H^+)^2 = 6 \times 10^{-23}$$

correspondente à sua dissociação segundo o esquema:

$$O_3\,Al_2 . OH_2 \rightleftarrows 2\,Al\,O_2^- + 2\,H^+$$

(1) Os valores mencionados referem-se a pK.

(2) Z. Anorg. Allg. Chemie, 214 — p. 269 — 1933.

O valor assim obtido, $(\Delta G_o)^f = -200{,}78$ kcal . mole^{-1} é bastante inferior ao citado por aquele autor pelo que pensámos em refazer os cálculos utilizando agora dados mais recentes, porém verificámos que as nossas linhas 1 e 2 eram deslocadas num sentido que restringe ainda mais o domínio de passivação, o que está em desacordo com os factos experimentais. Dada a disparidade de valores encontrados pelos diversos autores, e muito especialmente porque a passividade do alumínio parece não resultar exclusivamente duma passivação por recobrimento, mantivemos o diagrama inicialmente calculado, pois embora aproximado é suficienie para interpretar alguns factos experimentais conhecidos.

6.4.1 — Dados termodinâmicos

Fórmula da espécie química	Energias úteis de formação a 25° C (em kcal . mole^{-1}) $(\Delta G_o)_f$	Referências
Al (c)	0,00	N.B.S. [6]
Al^{+++} (aq.)	−115,0	N.B.S. [6]
$Al\,O_2^-$ (aq.)	−200,78 (calc.°)	←
$Al\,O_3\,H_2^-$ (aq.)	−255,2	N.B.S. [6]
$O_3\,Al_2 . OH_2$ (c) (Bohemite)	−435,0	N.B.S. [6]
$(OH)_3$ Al amorfo	−271,9 (calc.° a partir de $K = 1{,}9410^{-33}$)	Lat. [7]
H^+ (aq.)	0,00	N.B.S. [6]
OH_2 (l)	56,69	N.B.S. [6]
OH^- (aq.)	−37,965	N.B.S. [6]

6.4.2 — Equações químicas e equações E — pH

1) $(OH)_3\,Al \rightleftarrows Al\,O_2^- + OH_2 + H^+$

$$pH_1 = 10{,}57 + \log\,[Al\,O_2^-$$

2) $O_3\,Al_2 + OH_2 \rightleftarrows {}_2Al\,O_2^- + 2\,H^+$

$$pH_2 = 11{,}67 + \log\,[Al\,O_2^-]$$

3) $Al\,O_2^- + 4\,H^- \rightleftarrows Al^{+++} + 2\,OH_2$

$$pH_3 = 5{,}50 - \frac{1}{4}\log\frac{[Al^{+++}]}{[Al\,O_2^-]}$$

4) $2\,Al^{+++} + 3\,OH_2 \rightleftarrows O_3\,Al_2 + 6\,H^+$

$$pH_4 = 2{,}83 - \frac{1}{3}\log\,[Al^{+++}]$$

5) $Al^{+++} + 3\,OH_2 \rightleftarrows (OH)_3\,Al + 3\,H^+$

$$pH_5 = 3{,}10 - \frac{1}{2}\log\,[Al^{+++}]$$

6) $Al\,O_3H_2^- + 4\,H^+ + 3\,\varepsilon \rightleftarrows 3\,OH_2 + Al$

$$E_6 = -1{,}249 - 0{,}078_6\,pH + 0{,}019_6\log\,[Al\,O_3H_2^-]$$

7) $O_3\,Al_2 + 6\,H^= + 6\,\varepsilon \rightleftarrows 3\,OH_2 + 2\,Al$

$$E_7 = -1{,}490 - 0{,}059_1\,pH$$

8) $Al\,O_2^- + 4\,H^= + 3\,\varepsilon \rightleftarrows Al + 2\,OH_2$

$$E_8 = -1{,}263 - 0{,}078_6\,pH + 0{,}019_6\log\,[Al\,O_2^-]$$

9) $Al^{+++} + 3\,\varepsilon \rightleftarrows Al$

$$E_9 = -1{,}67 + 0{,}019_6\log\,[Al^{+++}]$$

6.4.3 — Interpretação do diagrama

Muito do que se disse a propósito do magnésoo se poderá dizer para o alumínio; porém, a fim de não alongar demasiadamente esta exposição, limitar-nos-êmos a mencionar factos que relacionam o diagrama com duas das mais frizantes propriedades do alumínio.

6.4.3.2 — *Dissolução do alumínio (corrosão)*

Tanto os ácidos como as bases exercem marcada acção sobre o alumínio provocando a sua corrosão mais ou menos acentuada.

a) *Acção dos ácidos* — A possibilidade de dissolução dos metais nos ácidos encontra-se ligada quer à posição relativa das rectas correspondentes aos equilíbrios $M^{z+} + z\,\varepsilon \rightleftarrows M$ e $2\,H^+ + 2\,\varepsilon \rightleftarrows H_2$, quer à natureza do anião do ácido, a diversidade dos productos obtidos dependendo ainda da concentração deste.

Um ácido pode pois actuar duplamente: *a*) pelos seus hidrogeniões, que serão reduzidos, acção esta que acompanha sempre a dissolucão; *b*) pelos seus aniões, os quais podem originar reacções secundárias, segundo a natureza respectiva, de complexação ou de oxigenação. Estas têm grande importância porque, na maioria dos casos, dela resulta a passivação do metal que pode chegar mesmo até à passividade deste devido ao recobrimento da superfície por uma película de óxido impermeável (ver adiante o que se passa com o alumínio).

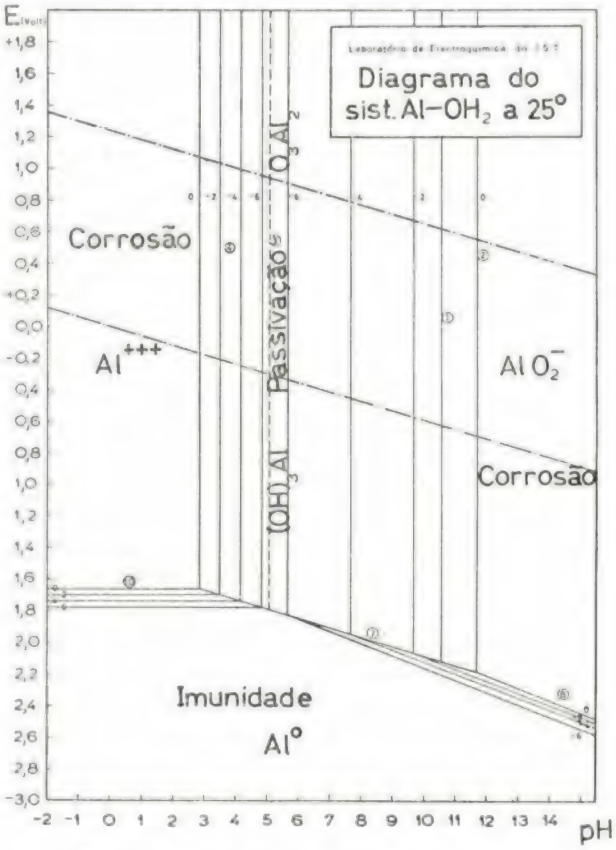


Fig. 15 — Diagrama de estabilidade do sistema alumínio-água a 25° C
O óxido considerado foi a «bohemite» $O_3\,Al_2$-OH_2

b) *Acção das bases.* Quanto a estas, a sua possibilidade de dissolver os metais depende dos respectivos hidróxidos possuirem, ou não, propriedades anfóteras; então, a corrosão do metal em meio alcalino, dependerá essencialmente da constante de dissociação do hidróxido respectivo, correspondente ao seu comportamento como ácido, sendo tanto mais acentuada quanto mais elevada esta for.

No caso do alumínio é fácil prever que, tanto aqueles como estas promoverão a sua dissolução.

O gráfico junto, fig. 16 representando uma série de ensaios experimentais, realizados por M. Pryor D. Keir [28], sobre alumínio puro, com 99,96 % de Al, elèctricamente isolado e submetido durante tempos prolongados à acção de soluções de pH variável entre 0,2 e 14 contendo 1 % de Cl^-

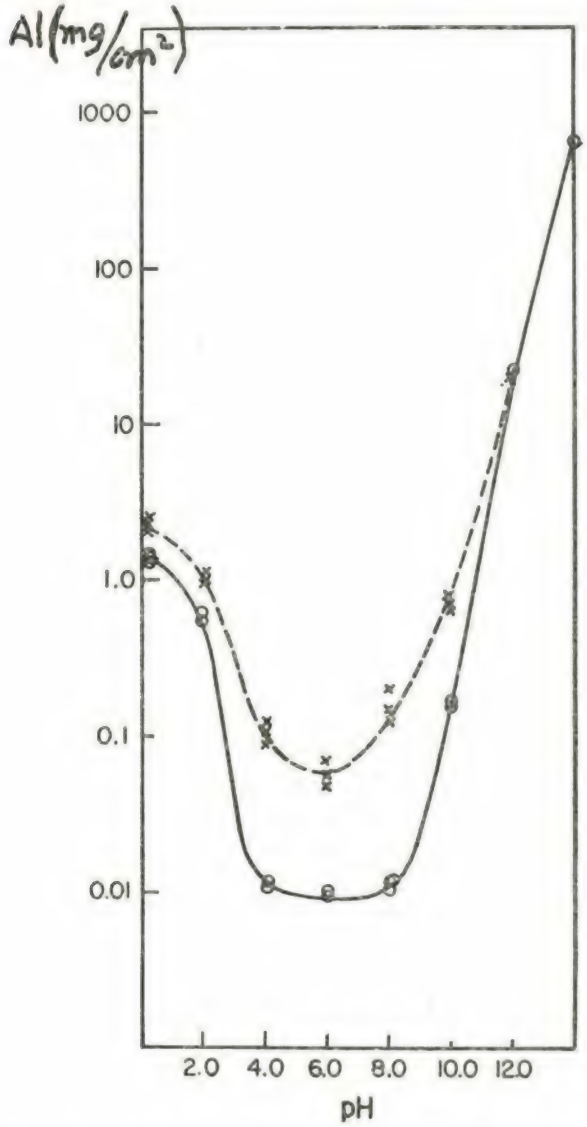


Fig. 16 — Gráfico experimental de Pryor e Keir [28] representando a perda de peso duma amostra de alumínio puro (99,96 % Al) expressa em miligramas de Al por cm² de área exposta ao ataque de soluções tampão de pH conhecido, contendo todas o teor de 1 % de Cl^-.

Tempo de duração dos ensaios 2 a 96 horas

traduz perfeitamente aquelas influências. Note-se o facto muito curioso: a zona de pH compreendida entre 4 e 8, onde os ensaios experimentais acusam a corrosão mínima e com igual intensidade tanto na zona ácida como na zona alcalina, sobrepõe-se exactamente à zona mínima de corrosão do nosso diagrama, a qual se estendo desde uma linha de fraca corrosão em meio ácido, correspondente à concentração de $[Al^{+++}] \approx 10^{-4}$ moles L^{-1} até à linha também de fraca corrosão em meio alcalino correspondente igualmente à concentração de $[AlO^-_2] \approx 10^{-4}$ moles — L^{-1}.

O gráfico mostra ainda corrosão mais intensa a pH = 14 do que o pH = 0. Uma interpretação provável deste facto, à base do nosso diagrama é também possível: na região alcalina, a linha de equilíbrio da interfase $Al \mid AlO^-_2$ situa-se a potenciais muito mais negativos do que em meio ácido, tanto mais negativos quanto mais alto for o pH; esta interfase será pois, muito mais reductora do que a interfase $Al \mid Al^{+++}$, e portanto a que tenderá a ser muito mais fàcilmente decomposta em meio fortemente alcalino do que em meio fortemente ácido.

Um dos factores de corrosão, importantes, é como se sabe, e o gráfico mostra, a concentração do oxigénio dissolvido. Esta acção pode atribuir-se quer à redução electroquímica do oxigénio segundo os esquemas:

$$O_2 + 4\,H^+ + 4\,\varepsilon \rightleftarrows {}_2O\,H_2$$

ou

$$O_2 + {}_2OH_2 + 4\,\varepsilon \rightleftarrows 4\,OH^-$$

quer a uma acção de despolarização do hidrogénio libertado junto dos cátados locais que sempre existem à superfície do metal realizado pelo O_2 que difunde até á superfície do metal. O trabalho experimental que mencionámos não inclui, à medida do potencial do alumínio, isolado, naquelas soluções, pelo que não é possível concluir qual das acções possíveis se passou.

Outro factor importante de corrosão, é a presença de impurezas metálicas à superfície do alumínio, os quais, na sua maioria, são catódicas em relação ao metal visto este ser fortemente electropositivo. A velocidade de corrosão depende profundamente do teor e da natureza destas impurezas. Vários autores, entre eles W. Müller [29] têm avaliado a velocidade de corrosão do alumínio em meio ácido, pelo volume do H_2 libertado e chegaram à conclusão que por exemplo: numa solução de ClH 4 N, a velocidade de corrosão aumenta de 100 vezes, quando o grau de pureza do Al desce de 99,998 % para 99,95 %.

6.4.3.3 — *Passivação de alumínio. Oxidação anódica*

Uma das propriedades mais frisantes do alumínio consiste na sua grande afinidade para o oxigénio. Películas superficiais de oxidação do alumínio podem obter-se nas mais diversas condições e nos mais diversos meios. Devido às suas propriedades peculiares, estas películas conferem ao metal, aplicações tão importantes que a preparação de superfícies convenientemente oxidadas, assume proporções industriais, como é sabido.

A demonstração da existência de películas de oxidação tem sido feita por diversos experimentadores. Dentre as inúmeras experiências cujos resultados têm sido publicados, as mais perfeitas que conhecemos são devidos ao Prof. Chaudron e seus colaboradores [30] que, partindo de amostras de alumínio extrapuro, recosido e polido electrolìticamente, conseguiram não só realizar medidas físicas extremamente sensíveis à presença de películas da ordem de poucos angströms como ainda destacar do metal a própria película.

Infelizmente os autores não mediram o pH das soluções que ensaiaram; é de resto difícil de encontrar na literatura relações experimentais entre potencial e pH, pelo que se torna difícil a sua interpretação pelo diagrama.

Os resultados obtidos pelo Prof. Chaudron mostram porém, que o potencial do alumínio imerso em água destilada tende para um valor estacionário (ao fim de varias horas), $E_h \approx -0{,}26$ volts, quer o alumínio tenha sido prèviamente exposto ao ar seco ou húmido, ou seencontre «nu» devido a um polimento electrolítico realizado num banho não oxidante.

Admitindo que o pH da água destilada desarejada seja ≈ 6, o ponto representativo do alumínio correspondente a $E \approx -0{,}26$ v encontrar-se-ia no nosso diagrama na região de estabilidade do óxido o que está de acordo com os factos experimentais.

Outro facto experimental, ligado à oxidação anódica do alumínio pode ser estudado pelo diagrama. Está provado que a primeira acção de oxidação anódica origina, à superfície do metal, uma película que, recobrindo-o totalmente passa a isolá-lo (1) do contacto direto com o electrolito.

(1) Admitindo a ausência de inclusões na superfície metálica.

O crescimento destas películas só se pode realizar se, ou o oxigénio penetrar naquela camada, ou se os iões Al^{+++} difundirem através desta para alcançar o electrolito [31]. É este último caso que na realidade se verifica: *Sob a acção do campo aplicado* os iões de alumínio migram através da camada de óxido até chegar ao contacto com o electrólito.

Denomina-se *camada-barreira* a distância que um ião metálico pode penetrar na camada do seu óxido.

A espessura duma camada-barreira está limitada pela natureza do metal e estrutura do seu óxido (admitindo que o electrólito não tem sobre ele acção dissolvente); é assim evidente que a sua expessura será função da tensão aplicada.

Outro tipo de películas muito mais espessas do que as primeiras se pode também obter por oxidação anódica, são as películas porosas cuja expessura depende simultâneamente da acção coulométrica de corrente e da acção dissolvente do electrólito.

Qualquer destes dois tipos apresenta, como se sabe, grande interesse industrial: os primeiros, devido às suas propriedades altamente isolantes, são utilizados como dieléctricos; os segundos, dada a sua grande resistência à abrasão e às suas propriedades adsorventes, são utilizados com o fim de proteger o metal e de obter efeitos decorativos.

O diagrama do alumínio permite mostrar que as condições de pH mais favoráveis à obtenção de películas do tipo camada-barreira, são os que correspondem a pH ~ 5 (ou pelo menos 4,5 a 6). De facto, Haas [32], usando uma solução de ácido tartárico a 3 %, neutralizada com $(OH)(NH_4)$ até pH $\sim 5{,}5$ conseguiu obter películas daquele tipo. Mais recentemente R. Plumb [33] aconselha banhos de fosfatos com pH = 7 devido ao poder tampão destes banhos ser superior ao daqueles; de facto, a oxidação anódica, sendo acompanhada duma acidificação do meio, faz descer o pH, pelo que é conveniente usar uma substância de poder tampão conveniente. No caso citado, não se pode considerar o banho de fosfatos como tendo poder tampão muito elevado, e por isso é natural admitir que, durante o processo, o pH á superfície do metal desça, aproximando-se mais da zona de passivação. Deve ser talvez devido a esse facto que este último autor conseguiu, usando aquele banho, uma ano-

dização com rendimento muito próximo de 100 por cento.

Explicação semelhante se deve atribuir aos banhos de borax usados industrialmente na anodização para formação de películas deste mesmo tipo.

Como se vê, o diagrama pode ser útil para a escolha de futuros banhos destinados a este fim: seria um «ponto» a estudar, com interesse, tanto mais que o alumínio anodizado com «camadas-barreiras» está sendo cada vez mais usado na indústria eléctrica (condensadores).

6.5 — Diagrama do sistema Chumbo-Água a 25 °C

POR ANA MARIA DOS SANTOS BAPTISTA
MARIA ELISA MACHADO LOPES
SIMONE PEREIRA DE BRITO

Para estabelecer este diagrama escolhemos entre os diversos compostos de chumbo e oxigénio, o óxido O_4Pb_3, que mais correctamente é o orto-plumbato de chumbo (II), o dioxido O_2Pb, e o óxido de chumbo (II) OPb, variedade vermelha pois é a única das formas alotrópicas estável a baixas temperaturas. Puzemos de parte o sesquioxido O_3Pb_2 (meta-plumbato de chumbo (II)) o qual, segundo Charlot [11], em meio aquoso se dismuta lentamente em O_2Pb; quanto aos polióxidos e peróxidos que alguns autores mencionam, também não figuram no diagrama já porque se não conhecem as respectivas constantes termodinâmicas já porque a sua existência não foi geralmente comprovada.

As principais tabelas de constantes não incluem valores de $(\Delta G_o)_f$ referentes aos iões PO_4^{-4}, $PbO_3^{\ 3}$, PbO_2^{-2}, pelo que procurámos calculá-los.

Para isto partimos de valores correlativos mencionados na literatura da especialidade, conseguindo assim calcular a energia de formação dos dois primeiros; quanto ao ião plumbito $PbO_2^{=}$ não nos foi possível encontrar valores que permitissem localizá-lo correctamente no diagrama mas é evidente que só existirá para altos valores do pH devendo situar-se à direita das linhas (3) e (13).

Partindo da equação

$$PbO_4Pb_2 \rightleftarrows 2Pb^{++} + PbO_4^{-4}$$

cujo constante de equilíbrio a 25 °C é, segundo Latimer [7]

$$K = 5{,}3 \times 10^{-51}$$

obtivemos $(\Delta G_o)_f = -63{,}98$ kcal . mole^{-1} para o ião PbO_4^{-4}, utilizando para o respectivo cálculo, os métodos prèviamente indicados.

Para o equilíbrio:

$$PbO_3^{=} + 2OH_2 + 2\varepsilon \rightleftarrows PbO_2H^- + 3OH^-$$

usámos o valor $E_{o_B} = 0{,}300$ volts (a 25 °C) determinado por Glasstone [34] o que nos permitiu igualmente calcular para o ião $PbO_3^{=}$:

$$(\Delta G_o)_f = -66{,}33 \text{ kcal . mole}^{-1}$$

Afim de ter ideia da zona aproximada em que se localizaria o sesquióxido O_3Pb_2 calculámos ainda

$$(\Delta G_o)_f = -123{,}17 \text{ kcal . mole}^{-1} \text{ (a 25 °C)}$$

partindo valor E_o mencionado por Charlot [11], correspondente à equação:

$$3O_3Pb_2 + OH_2 + 2\varepsilon \rightleftarrows 2O_4Pb_3 + 2OH^-$$
$$E_{o_B} = 0{,}4 \text{ v}$$

Embora os domínios de OPb e do $(OH)_2Pb$ sejam pràticamente sobrepostos e este composto seja muito mais estável do que aquele, traçamos com os dados a seguir mencionados os dois diagramas das figs. 17 e 18 correspondentes aos domínios de estabilidade provável dos diversos constituintes.

Diagramas correspondentes aos sistemas

$Pb - OH_2$; $Pb - SO_3 - OH_2$ e $Pb - CO_2 - OH_2$

foram publicados pela primeira vez em 1951 por Delahay, Pourbaix e Rysselberghe [35], visando especialmente o estudo dos acumuladores de chumbo e a corrosão.

Estava fora do âmbito do nosso trabalho um estudo tão aprofundado pelo que nos limitámos ao diagrama mais simples de todos.

6.5.1 — Dados termodinâmicos

Fórmula da espécie química	Energias úteis de formação a 25° C (em kcal . mole $^{-1}$) $(\Delta G_0)_f$	Referências
a) Formas sólidas		
Pb (c)	0	N. B. S. [6]
O Pb verm. (c)	— 45,25	N. B. S. [6]
(O Pb amar. (c))	(— 45,05)	» »
$O_4 Pb_3$ (c)	— 147,6	» »
$(OH)_2 Pb$ (c)	— 100,6	» »
$O_3 Pb_2$ (c)	— 124,17 (calc.°)	—
b) Formas dissolvidas		
Pb^{+++} (aq.)	+ 72,6	N. B. S. [6]
Pb^{++} (aq.)	— 5,81	» »
H^+ (aq.)	0,000	» »
OH_2 (liq.)	— 56,69	» »
$Pb O_2 H^-$ (aq)	— 80,8	Lat. [7]
$Pb O_3^=$ (aq.)	— 66,33 (calc.°)	—
$Pb O^{4-}_4$ (aq.)	— 63,98 (calc.°)	—

6.5.2 – Equações químicas e equações E — pH

1) $Pb^{++} + 2\varepsilon \rightleftarrows Pb^0$

$$E_1 = -0{,}126 + 0{,}029_5 \log [Pb^{++}]$$

2) $Pb^{+4} + 2\varepsilon \rightleftarrows Pb^{++}$

$$E_2 = 1{,}7 + 0{,}0295 \log \frac{[Pb^{+4}]}{[Pb^{++}]}$$

6) $O Pb_{(verm.)} + O H_2 + 2\varepsilon \rightleftarrows Pb + 2 OH^-$

$$E_6 = 0{,}248 - 0{,}059_1 \text{ pH}$$

8) $O_2 Pb + 4 H^+ + 2\varepsilon \rightleftarrows Pb^{++} + 2 O H_2$

$$E_8 = 7{,}456 - 0{,}118 \text{ pH} - 0{,}29_5 \log [Pb^{++}]$$

9) $O_2 Pb + H^+ + 2\varepsilon \rightleftarrows O Pb_{verm.} + OH_2$

$$E_9 = 1{,}076 - 0{,}059 \text{ pH}$$

11) $Pb O_2 H^- + O H_2 + 2\varepsilon \rightleftarrows Pb + 3 O H^-$

$$E_{11} = 0{,}69 - 0{,}088_5 \text{ pH} + 0{,}0295 \log [Pb O_2 H^-]$$

14) $Pb O_3^= + 2 OH_2 + 2\varepsilon \rightleftarrows Pb O_2 H^- + 3 OH^-$

$$E_{14} = 1{,}54 - 0{,}088_5 \text{ pH} + 0{,}0295 \log \frac{[Pb O_3^=]}{[Pb O_2 H^-]}$$

15) $Pb O_3^= + 6 H + 2\varepsilon \rightleftarrows Pb^{++} + 3 O H_2$

$$E_{15} = 1{,}12 - 0{,}0295 \log \frac{[Pb O_3^=]}{[Pb^{++}]} + 0{,}177 \text{ pH}$$

17) $(OH)_2 Pb + 2 H^+ + 2\varepsilon \rightleftarrows Pb + OH_2$

$$E_{17} = 0{,}274 - 0{,}059_1 \text{ pH}$$

18) $O_4 Pb_3 + 2 OH_2 + 2 H^+ + 2\varepsilon \rightleftarrows 3 (OH)_2 Pb$

$$E_{18} = 0{,}88 - 0{,}059_1 \text{ pH}$$

19) $O_4 Pb_3 + 2 H^+ + 2\varepsilon \rightleftarrows 3 O Pb_{verm.} + OH_2$

$$E_{19} = 0{,}57 - 0{,}059_1 \text{ pH}$$

20) $O_2 Pb + 2 H^+ + 2\varepsilon \rightleftarrows (O H)_2 Pb$

$$E_{20} = 1{,}04 - 0{,}059_1 \text{ pH}$$

21) $3 O Pb + 4 H^+ \quad 2\varepsilon \rightleftarrows O_4 Pb_3 \cdot 2 O H_2$

$$E_{21} = 1{,}13 - 0{,}059_1 \text{ pH}$$

23) $Pb O_3^= + 4 H^- + 2\varepsilon \rightleftarrows (OH)_2 Pb + OH_2$

$$E_{23}\ 1{,}97 - 0{,}118 \text{ pH} + 0{,}029_5 \log [Pb O_3^=]$$

24) $Pb O_3^= + 4 H^+ + 2\varepsilon \rightleftarrows O Pb_{(verm.)} + 2 OH_2$

$$E_{24} = 2 - 0{,}113 \text{ pH} + 0{,}029_5 \log [Pb O_3^=]$$

25) $O_4 Pb_3 + 8 H^+ + 2\varepsilon \rightleftarrows 3 Pb^{++} + 4 OH_2$

$$E_{25} = 2{,}1 - 0{,}236 \text{ pH} - 0{,}088_5 \log [Pb^{++}]$$

26) $O_4 Pb_3 + 2 OH_2 + 2\varepsilon \rightleftarrows 3 Pb O_2 H^- + H^+$

$$E_{26} = -0{,}4 + 0{,}029_5 \text{ pH} - 0{,}088_5 \log [Pb O_2 H^-]$$

27) $3 Pb O^{3=} + 10 H^+ + 4\varepsilon \rightleftarrows O_4 Pb_3 + 5 OH_2$

$$E_{27} = 2{,}5 - 0{,}148 \text{ pH} + 0{,}044 \log [Pb O_3^=]$$

28) $O_2 Pb + H^+ + 2\varepsilon \rightleftarrows Pb O_2 H^-$

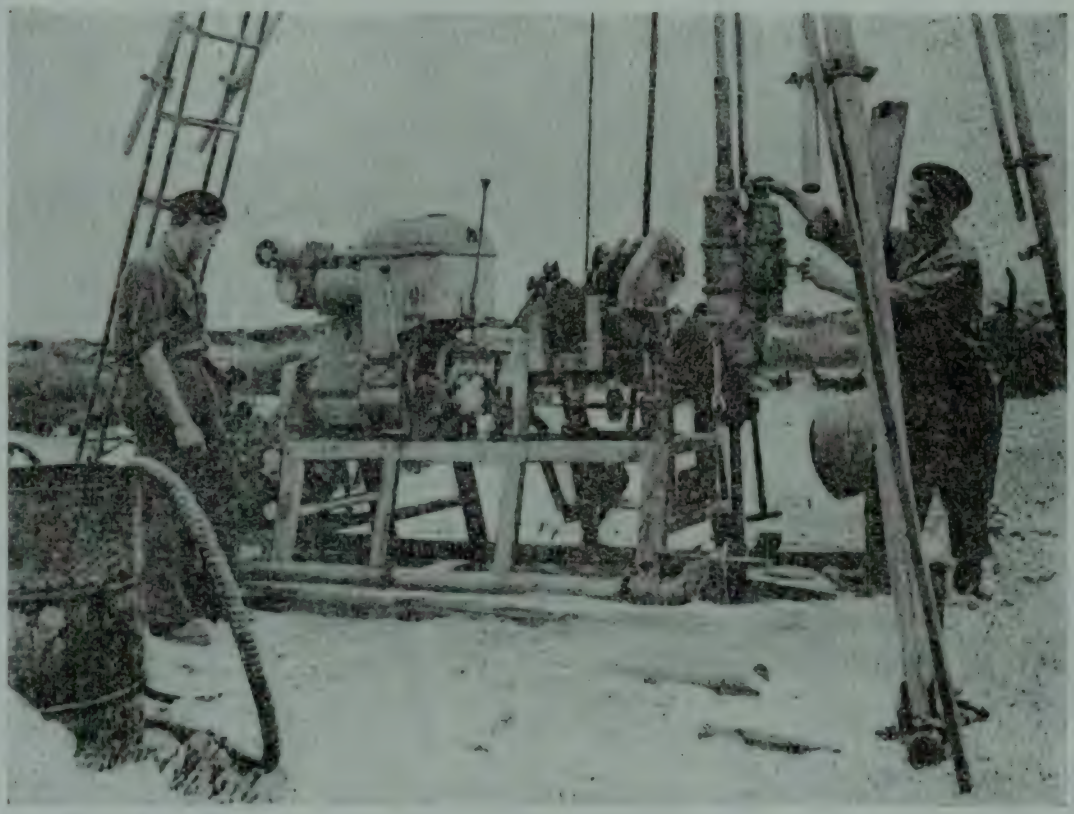
$$E_{28} = 0{,}61 - 0{,}0295 \text{ pH} - 0{,}029_5 \log [Pb O_2 H^-]$$

3) $O Pb + O H^- \rightleftarrows Pb O_2 H^- H^+$

$$\log [Pb O_2 H^-] = \text{pH} - 15{,}36$$

CONSTRUÇÕES TÉCNICAS, L.DA

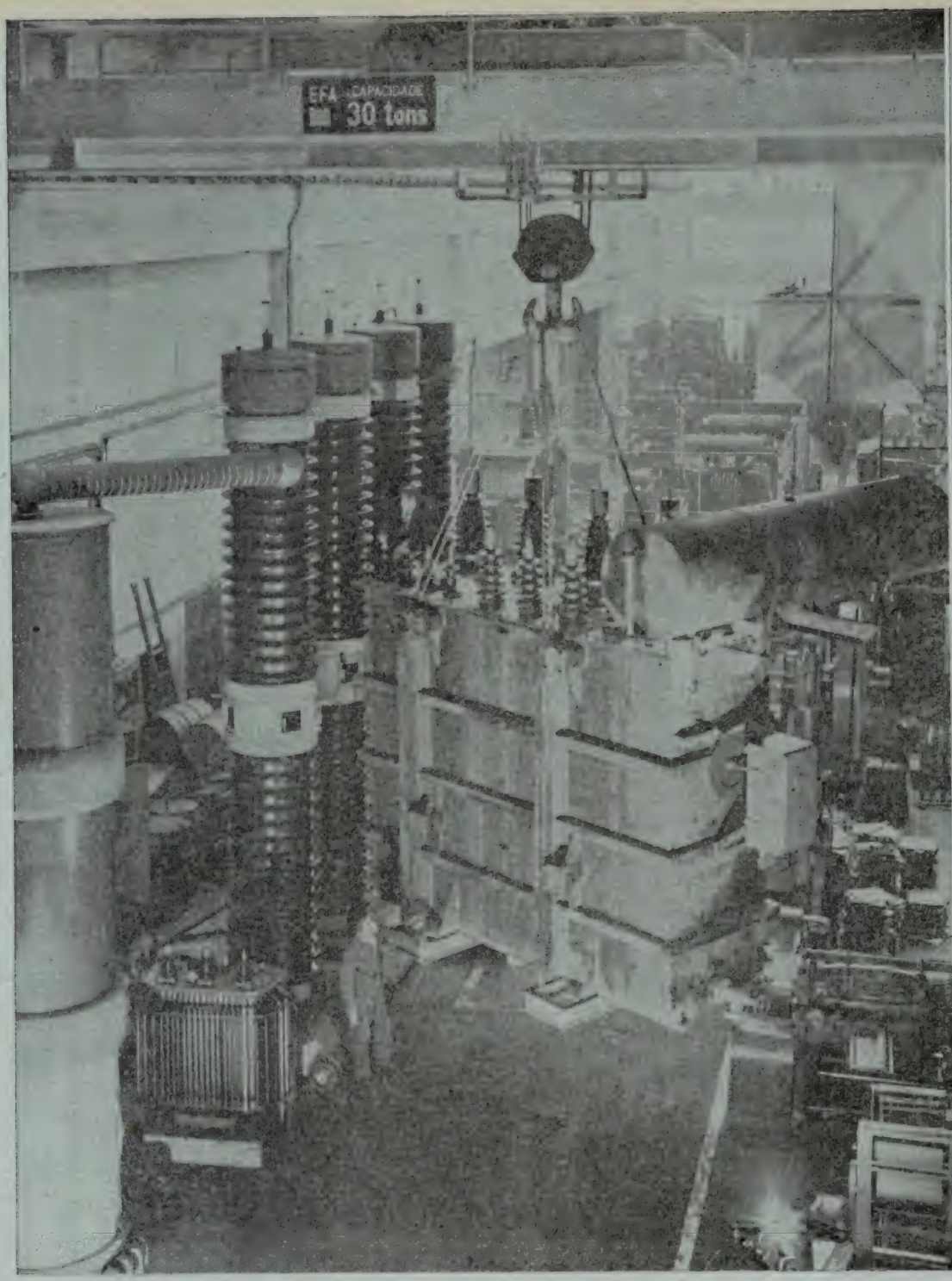
SECÇÃO DE PROSPECÇÃO GEOTÉCNICA



Sonda rápida, com coroa de diamantes, empregada no estudo de pedreiras para a Direcção-Geral dos Serviços Hidráulicos

SEDE: PRAÇA DO MUNICÍPIO, 13-3.º — LISBOA

TELEFS. 2 23 44, 2 78 09 E 36 60 51/2



EFACEC

Vista do interior de uma das Fábricas "EFACEC"
(Arroteia — S. Mamede de Infesta)

Distinguem-se nesta fotografia :

— Um transformador de 15 000 kVA/60 000 V (marca EFACEC) com regulação em carga, em curso de fabrico.

— Um disjuntor de 220 000 V (marca SOPREL), aguardando ensaio de rigidez.

— Nota-se também um transformador de ensaios de 600 000 V.

EFACEC

5) $O\,Pb_{(verm.)} + OH_2 \rightleftarrows Pb^{++} + 2\,OH^-$

$$\log [Pb^{++}] = 12{,}74 - 2\ pH$$

7) $O_2\,Pb + 2\,OH_2 \rightleftarrows Pb^{-4} + 4\,O^-$

$$\log [Pb^{-4}] = -4\ pH - 8$$

12) $(OH)_2\,Pb + 2\,H^+ \rightleftarrows Pb^{++} + 2\,OH_2$

$$\log [Pb^{++}] = -2\ pH + 13{,}7$$

13) $(OH)_2\,Pb \rightleftarrows H^+ + Pb\,O_2\,H^-$

$$\log [Pb\,O_2\,H^-] = pH - 14{,}6$$

16) $Pb\,O_3^{=} + 6\,H^+ \rightleftarrows Pb^{+4} + 3\,OH_2$

$$\log \frac{[Pb^{+4}]}{[Pb\,O_3^{=}]} = 22{,}8 - 6\ pH$$

22) $Pb\,O^{3=} + 2\,H^+ \rightleftarrows Pb\,O_2 + OH_2$

$$\log [Pb\,O_3^{=}] = 2\ pH - 31{,}4$$

6.5.3 — Interpretação dos diagramas

6.5.3.1 — *Estabilidade dos constituintes*

Os diagramas põem bem em evidência, confirmam e explicam a razão das diversas propriedades conhecidas do chumbo e seus derivados. Assim temos:

Sais de chumbo (II) — São estáveis em solução aquosa em meio ácido, como o prova a vasta área do domínio de estabilidade do ião Pb^{++}, *em grande parte coincidente com o domínio de estabilidade termodinâmica da água*, tanto na zona redutora, como na zona fracamente oxidante, visto os sistemas de oxidação-redução da água só poderem intervir com sobretensões mais ou menos elevadas.

Os oxidantes enérgicos transformam aquele ião em $O_2\,Pb$ ou em meio excepcionalmente ácido em Pb^{++} (?); os reductores enérgicos como Mg, Al, Zn, Cd, e até o Fe, reduzem-no a chumbo metálico; veja-se, nos respectivos diagramas a posição relativa das linhas (2) do Mg, do Al, do Zn e do Cd e a linha (1) do chumbo.

Dióxido de chumbo — Ocupa quase toda a região superior do diagrama o que indica tratar-se dum composto que pode apresentar propriedades fortemente oxidantes. É, contudo, estável em presença da água, em virtude da elevada sobretensão correspondente à decomposição desta; só em meios apreciàvelmente ácidos se dá esta decomposição, com formação de iões Pb^{++} e libertação de O_2.

Em meio fortemente alcalino forma-se plumbato, igualmente estável em meio aquoso isento de reductores.

É evidente que, anàlogamente ao que acontece com qualquer outra substância sólida, a reactividade do $O_2\,Pb$ está ligada ao seu «envelhecimento» e ao seu modo de formação.

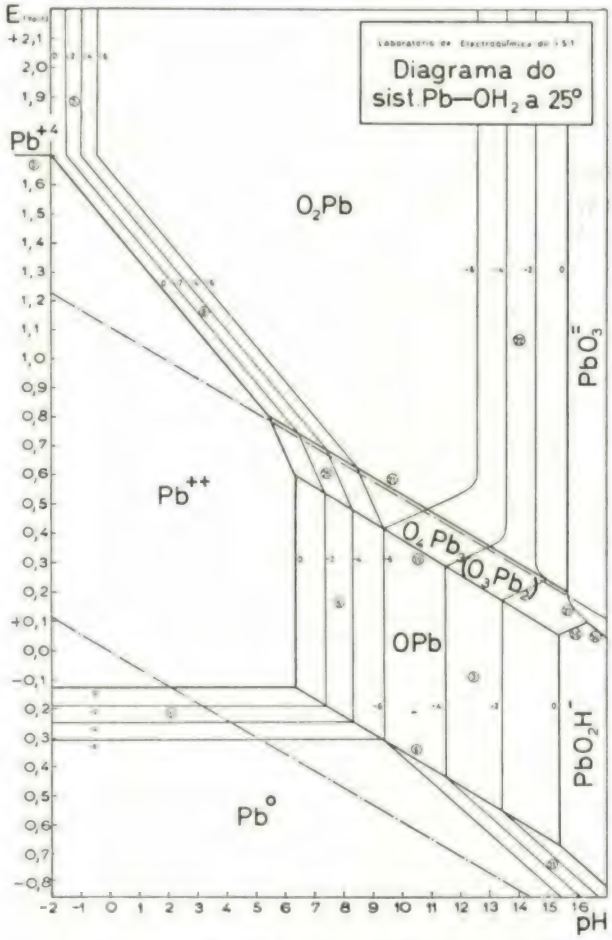


Fig. 17 — Diagrama de estabilidade do sistema chumbo-água a 25° C

A figura mostra a sobreposição das linhas de concentração 10^{-6} moles l^{-1} de ambos os iões Pb^{++} e PbO_2H^-, indicando assim que o óxido (e igualmente o hidróxido, fig. 17) não podem asegurar a protecção completa do metal

Óxido e hidróxido — São apreciàvelmente solúveis na água e a influência do pH sobre aqueles é fundamental.

A zona de estabilidade de cada um deles é pràticamente inexistente se considerarmos o li-

mite extremo da concentração 10^{-6} moles/L para as formas iónicas; de facto, as linhas (5) e (3), (12) e (13) dos diagramas, correspondentes àquela concentração sobrepõem-se em qualquer dos diagramas mostrando pois que ambos estes compostos não permitem qualquer espécie de protecção; ver o diagrama correspondente à corrosão.

Plumbito e *Plumbato* — Situam-se respectivamente abaixo e acima da linha da água passando pelo «ponto neutro» pelo que serão, como se sabe, reductores e oxidantes enérgicos em meio alcalino.

6.5.3.2 — *Electro análise do chumbo. Dosagem*

O diagrama permite justificar de forma perfeitamente clara, as técnicas analíticas habitualmente usadas nestas dosagens, assim como indicar as condições operatórias mais convenientes.

Duas são as formas sob as quais se pode depositar o chumbo: estado metálico e dióxido de chumbo.

Vejamos, então em que condições estas dosagens são possíveis. Se, numa solução dum sal de chumbo (II) não extremamente ácida, e onde não existam formas mais reductoras do que Pb^{++} ou mais oxidantes do que O_2Pb, se mergulharem dois eléctrodos de platina, como é necessário para uma dosagem electrolítica, obtém-se *um depósito catódico de chumbo* e *anódico de* O_2Pb, e eventualmente a descarga catódica de hidrogénio e anódica de oxigénio simultâneamente, se a densidade de corrente for muito elevada, ou antes, se se aplicar aos eléctrodos uma tensão suficientemente elevada.

O facto é perfeitamcnte compreensível em face do diagrama pois que um regime de electrólise levará cada eléctrodo a valores de potencial tais que se situam, para qualquer valor de pH, nas regiões fronteiras do domínio do ião Pb^{++}; como estas correspondem a Pb^o e O_2P_b, serão estas as duas primeiras substâncias a descarregarem-se nos eléctrodos, e eventualmente ainda H_2 e O_2 se a tensão for suficiente para tal, ou o pH muito baixo.

Nestas condições, uma dosagem electrolítica não será pois possível; porém, se se proceder de modo a obter um depósito sólido num único dos eléctrodos, então, poder-se-á realizar a dosagem, como é óbvio.

Esta faz-se mais correntemente sob a forma O_2P_b (em virtude da facilidade com que o Pb^o se pode oxidar) e também, como a posição da recta (8) indica porque é mais fácil descarregar O_2Pb sem que se descarregue O_2 simultâneamente, do que depositar Pb^o sem que se descarregue também H_2. Como se sabe a descarga simultânea dos gases pode fazer desintegrar o depósito sólido tornando-o pulverulento.

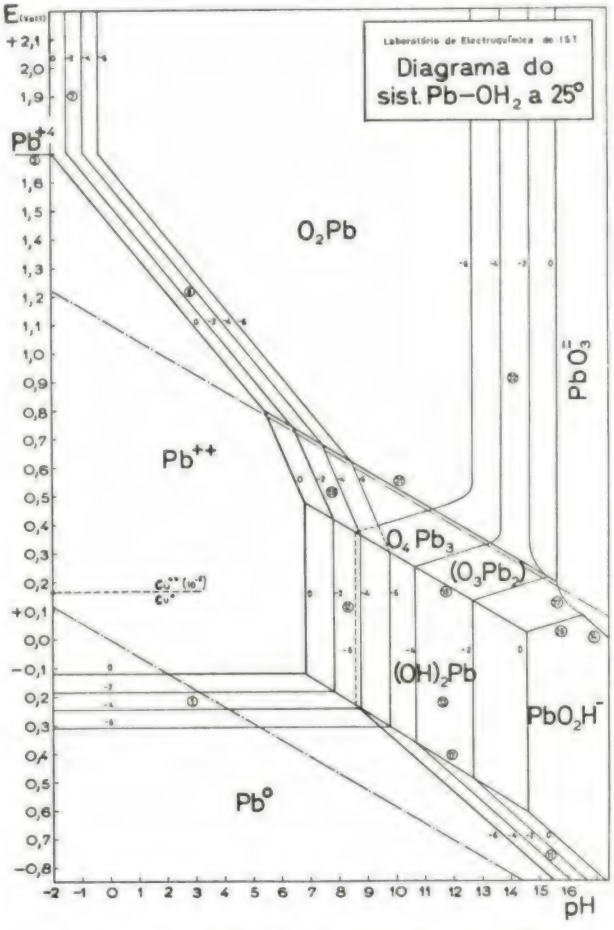


Fig. 18 — Diagrama de estabilidade do sistema chumbo-água a 25° C

A linha horizontal a traço interrompido, representativa do equilibrio Cu/Cu^{++}, não pertence ao sistema. A sua posição relativamente às rectas (1) mostra que numa mistura de Pb^{++} e Cu^{++} a descarga catódica deste último ião, ao estado metálico, é preferencial à do Pb^{++}

Assim, *para se conseguir um depósito de chumbo no ânodo sòmente, é necessário adicionar* à solução *um oxidante que não seja suficientemente enérgico para oxidar* Pb^{++}, *mais fàcilmente reductível do que este, afim de «alimentar» a descargar catódica.* Usa-se habitualmente o ião Cu^{++} (em quantidades 10 vezes superiores a Pb^{++}) que originará um depósito catódico de Cu^o.

Num dos diagramas representámos a tracejado a linha de equilíbrio Cu/Cu^{++} afim de, pela posição relativa das rectas de equilíbrio, demonstrar a razão da descarga do Cu^{o} ser preferencial à do Pb^{o}.

6.5.3.3 — *O chumbo com o ânodo com propriedades catalíticas.*

Pelas razões anteriores compreende-se que o chumbo não possa ser usado como ânodo soluvel, excepto em soluções capazes de complexar o ião Pb^{++}; caso contrário o que se verifica é a sua passivação com formação de O_2Pb.

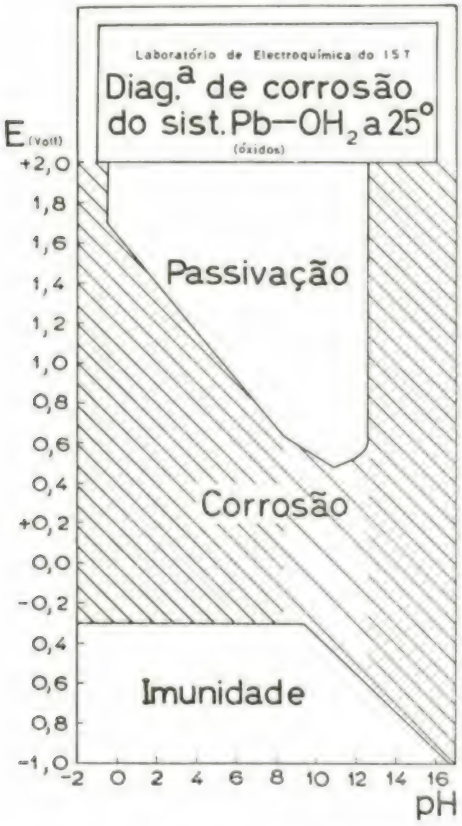


Fig. 19 — Diagrama de corrosão do chumbo
A zona em que o tracejado é menos denso corresponde ao domínio de estabilidade do óxido vermelho OPb. Note-se que esta zona corresponde exactamente ao mínimo de corrosão do gráfico experimental de Andareg e Achatz (Uligh [18]

Este facto tem grande importância porque se obtém assim um ânodo que além da acção oxidante electrónica, possui uma extraordinária reactividade devido à formação dum composto que, pelo seu estado de superfície e alto potencial de formação, está apto a realizar oxidações por simples acção química.

Parece ser esta a razão por que certas substâncias, que não podem ser oxidadas anòdicamente com outros ânodos ou só o são parcialmente, em presença dum ânodo de chumbo, ou seja de O_2Pb, são totalmente transformadas, a sua oxidação atingindo o rendimento de 100 %; isto leva a admitir a reacçãoquímica directa entre o dióxido recentemente formado e portanto muito activo, e as moléculas ou iões a oxidar, que serão fàcilmente adsorvidos e portanto mais fàcilmente oxidadas.

Por exemplo: a oxidação dos iões Cr^{+3} a CrO_4^{+} é difícil e dá-se com baixo rendimento quando se utiliza um ânodo de platina visto que o potencial de formação do cromato é alto situando-se acima da linha de oxidação da água. Com um ânodo de chumbo a oxidação faz-se com rendimento muito alto visto o O_2Pb ser um oxidante mais enérgico do que o cromato e por se encontrar activado; o que se passa será provàvelmente:

$$3\,O_2Pb + 2\,Cr^{+++} + 2\,OH_2 \rightarrow 2\,CrO_4^{+} + 3\,Pb^{++} + 4\,H^{+}$$

O diagrama mostra ser perfeitamente possível esta reacção: compare-se os domínios do ião cromato (ver diagrama do crómio) e o do O_2Pb.

6.5.3.4 — *Corrosão· Imunidade. Passivação*

No diagrama da fig. 19 vão indicadas as zonas correspondentes. Pelo que se disse anteriormente, e como está patente nos outros diagramas fig. 17 e 18, (verifique-se a posição correspondente às linhas 10^{-6}), o óxido e o hidróxido não conseguem proteger o chumbo, em virtude da sua solubilidade e do seu carácter anfóterico.

Contudo a corrosão do chumbo é menos enérgica nas zonas de predominância daqueles compostos, como confirmam os resultados experimentais; veja-se o gráfico de variação da corrosão com o pH, estabelecido por Andereg e Achatz [18] que mostra ser esta mínima na região de pH entre 7 e 9.

6.6 — Diagrama do sistema Cobre-Água a 25° C

POR MARIA ELMINA SOARES DE GOUVEIA
MARIA FERNANDA TEIXEIRA DE AZEVEDO
MARIA LÍDIA DE MATOS REIS
MARIA ODETE MARQUES DE SOUSA

Juntamente com o do crómio, do ferro e do azoto, o diagrama $Cu - OH_2$ foi um dos quatro primeiros a ser apresentado por M. Pourbaix, em 1945 [5], que então calculou ainda o do sistema $Cu - Cl - OH_2$, sistema este muito importante, dada a grande facilidade de complexação dos iões do cobre pelo ião Cl^-.

Nós, utilizando os dados abaixo mencionados que pudemos encontrar nas tabelas já citadas, recalculámos o mais simples daqueles dois diagramas, mas não nos tendo sido possível encontrar dados energéticos referentes a alguns iões do cobre de comprovada existência, nele só fizemos intervir os principais e mais conhecidos constituintes.

6.6,1 — Dados termodinâmicos

Fórmula de espécie química	Energia útil de formação a 25° C (em kcal. mole^{-1} (ΔG_0)+	Referências
a) Formas sólidas		
Cu^0 (c)	0,000	N. B. S. [6]
OCu_2 (c)	— 34,98	N. B. S. [6]
OCu (c)	— 30,4	N. B. B. [6]
$(OH)_2$ Cu	— 85,5	Lat. [7]
b) Formas dissolvidas		
H^+ (aq.)	0,000	N. B. S. [6]
OH^- (aq.)	— 37,595	»
OH_2 (liq.)	56,69	»
Cu^+ (aq.)	12,00	»
Cu^{++} (aq.)	15,53	»
$Cu\,O_2^=$	— 43,30	»
$Cu\,O_2H^-$	— 61,20	»

6.6.2 — Equações químicas e equações E — pH

1) $Cu\,O_2\,H^- + H^+ \rightleftarrows (OH)_2\,Cu$

$$\log [Cu\,O_2\,H^-] = -17{,}8 + pH$$

2) $Cu\,O_2^= + H^+ \rightleftarrows Cu\,O_2\,H^-$

$$\log \frac{[Cu\,O_2\,H^-]}{[Cu\,O_2^=]} = 13{,}1 - pH$$

3) $Cu\,O_2\,H^- + 3H^+ \rightleftarrows Cu^{++} + 2\,OH_2$

$$\log \frac{[Cu^{++}]}{[Cu\,O_2\,H^-]} = 26{,}86 - pH$$

4) $(OH)_2\,Cu + 2H^+ \rightleftarrows Cu^{++} + 2\,OH_2$

$$\log [Cu^{++} = 9{,}05 - 2\,pH$$

5) $O\,Cu_2 + 2\,H^+ \rightleftarrows 2\,Cu^+ + OH_2$

$$\log [Cu^+] = -0{,}835 - pH$$

6) $Cu\,O_2^= + 2\,H^+ \rightleftarrows (OH)_2\,Cu$

$$\log [Cu\,O_2^=] = -30{,}93 + 2\,pH$$

7) $Cu\,O_2^= + 4\,H^+ \rightleftarrows Cu^{++} + 2\,OH_2$

$$\log \frac{[Cu^{++}]}{[Cu\,O_2^=]} = 37{,}4 - 4\,pH$$

8) $Cu\,O_2\,H^- + H^+ \rightleftarrows O\,Cu + OH_2$

$$\log [Cu\,O_2\,H^-] = -18{,}98 + pH$$

9) $Cu\,O_2 + 2\,H^+ \rightleftarrows O\,Cu + OH_2$

$$\log [Cu\,O_2^=] = -32{,}1 + 2\,pH$$

25) $O\,Cu + 2\,H^+ \rightleftarrows Cu^{++} + OH_2$

$$\log [Cu^{++}] = 7{,}88 - 2\,pH$$

10) $Cu^+ + \varepsilon \rightleftarrows Cu^0$

$$E_{10} = 0{,}52 + 0{,}059_1 \log [Cu^+]$$

11) $Cu^{++} + \varepsilon \rightleftarrows Cu^{+}$

$$E_{11} = 0{,}153 + 0{,}059_1 \log \frac{[Cu^{++}]}{[Cu^{+}]}$$

12) $Gu^{++} + 2\,\varepsilon \rightleftarrows Cu^{o}$

$$E_{12} = 0{,}337 + 0{,}029_5 \log [Cu^{++}]$$

14) $2\,(OH)_2Cu + 2\,\varepsilon + 2\,H^{+} \rightleftarrows O\,Cu_2 + 3\,OH_2$

$$E_{14} = 0{,}748 - 0{,}059_1\ pH$$

15) $O\,Cu_2 + 2\,\varepsilon + 2\,H^{+} \rightleftarrows 2\,Cu^{o} + O\,H_2$

$$E_{15} = 0{,}472 - 0{,}059_1\ pH$$

16) $Cu\,O_2^{=} + \varepsilon + 4\,H^{+} \rightleftarrows Cu^{+} + 2\,OH_2$

$$E_{16} = 0{,}252 - 0{,}236\ pH + 0{,}059_1 \log \frac{[Cu\,O_2^{=}]}{[Cu^{+}]}$$

17) $Cu\,O^{=} + 2\,\varepsilon + 4\,H^{+} \rightleftarrows Cu^{o} + 2\,O\,H_2$

$$E_{17} = 1{,}52 - 0{,}118\ pH + 0{,}029_5 \log\,]Cu\,O_2^{=}]$$

18) $2\,Cu\,O_2^{=} + 2\,\varepsilon + 6\,H^{+} \rightleftarrows O\,Cu_2 + 3\,OH_2$

$$E_{18} = 2{,}57 - 0{,}177_8\ pH + 0{,}059_1 \log [Cu\,O_2^{=}]$$

19) $Cu\,O_2\,H^{-} + \varepsilon + 3\,H^{+} \rightleftarrows Cu^{+} + 2\,O\,H_2$

$$E_{19} = 1{,}74 - 0{,}177_8\ pH + 0{,}059_1 \log \frac{[Cu\,O_2\,H^{-}]}{[Cu^{+}]}$$

20) $Cu\,O_2\,H^{-} + 2\,\varepsilon + 3\,H^{+} \rightleftarrows Cu^{o} + 2\,OH_2$

$$E_{20} = 1{,}13 - 0{,}088_5\ pH + 0{,}029_5 \log [Cu\,O_2\,H^{-}]$$

21) $2\,Cu\,O_2\,H^{-} + 2\,\varepsilon + 4\,H^{+} \rightleftarrows O\,Cu_2 + 3\,OH_2$

$$E_{21} = 1{,}79 - 0{,}118\ pH + 0{,}059 \log [Cu\,O_2\,H^{-}]$$

22) $(OH)_2\,Cu + \varepsilon + 2\,H^{+} \rightleftarrows Cu^{+} + 2\,O\,H_2$

$$E_{22} = 0{,}688 - 0{,}118\ pH - 0{,}059_1 \log [Cu^{+}[$$

23) $(OH)_2\,Cu + 2\,\varepsilon + 2\,H^{+} \rightleftarrows Cu^{o} + 2\,OH_2$

$$E_{24} = 0{,}604 - 0{,}059_1\ pH$$

24) $2\,Cu^{++} + O\,H_2 + \varepsilon \rightleftarrows O\,Cu_2 + 2\,H^{+}$

$$E_{24} = 0{,}2027 + 0{,}059_1\ pH + 0{,}059 \log [Cu^{++}]$$

26) $O\,Cu + 2\,H^{+} + \varepsilon \rightleftarrows Cu^{+} + O\,H_2$

$$E_{26} = 0{,}619 - 0{,}118\ pH - 0{,}059_1 \log [Cu^{+}]$$

27) $O\,Cu + 2\,H^{+} + 2\,\varepsilon \rightleftarrows Cu^{o} + O\,H_2$

$$E_{27} = 0{,}569 - 0{,}059_1\ pH$$

28) $2\,O\,Cu + 2\,H^{+} + 2\,\varepsilon \rightleftarrows O\,Cu_2 + O\,H_2$

$$E_{28} = 0{,}669 - 0{,}059_1\ pH$$

6.6.3 — Interpretação do diagrama

6.6.3.1 — *Comportamento electroquímico do cobre*

De todos os metais que fizeram parte do nosso estudo, o cobre é o único metal «nobre» cujo diagrama apresentamos, visto grande parte do seu domínio de estabilidade coincidir com o domínio de estabilidade de água.

Quanto ao ião Cu^{++}, por ser $+2$ o máximo estado de oxidação conhecido para o cobre, verifica-se poder existir uma vasta zona de «altos» potenciais (desde que $pH < 2$), ou seja, *na zona dos oxidantes enérgicos*, onde a sua estabilidade apenas será limitada pela solubilidade do sal que o originou. Por outro lado, o ião Cu^{++}, é ainda estável nas regiões ácidas fracamente reductoras o que mostra serem os sais cúpricos perfeitamente estáveis em soluções aquosas apreciàvelmente ácidas.

É esta posição do cobre e dos seus iões simples, no plano E — pH, que lhes confere algumas das suas propriedades electroquímicas importantes.

a) *Deposição catódica. Associação galvânica*

O cobre pode ser depositado catòdicamente em meio ácido, originando um depósito metálico desde que o pH não ultrapasse o valor ≈ 2,3 e o potencial catódico não desça tanto que se atinja o potencial de descarga do hidrogénio.

Devem pois utilizar-se valores do potencial catódico inferior aos da recta 12 (linha 10^{-6}), mas não abaixo da linha de redução da água, incluindo a sobretensão correspondente; a descarga do hidrogénio simultâneamente com a do cobre seria então possível o que, além do inconveniente de originar depósitos metálicos pouco aderentes, tem o inconveniente ainda maior de, provocando uma subida de pH na dupla camada, conduzir à precipitação de $O\,Cu_2$ como perfeitamente mostra o diagrama (rectos 24 e 15).

Igualmente a deposição electrolítica do cobre,

com fins analíticos pode ser praticada em soluções contendo iões de metais electropositivos como por exemplo: Zn^{++}, Cd^{++}, Ni^{++} etc., visto as rectas correspondentes aos equilíbrios de cada um destes metais com os seus iões, se localizarem a potenciais muito inferiores ao daquele.

Se bem que nas descargas, haja que fazer intervir as sobretensões e portanto não basta considerar as rectas de equilíbrio, mas sim as curvas de sobretensão correspondentes, os diagramas são suficientes para indicar a ordem de grandeza do potencial necessário para conseguir a separação quantitativa.

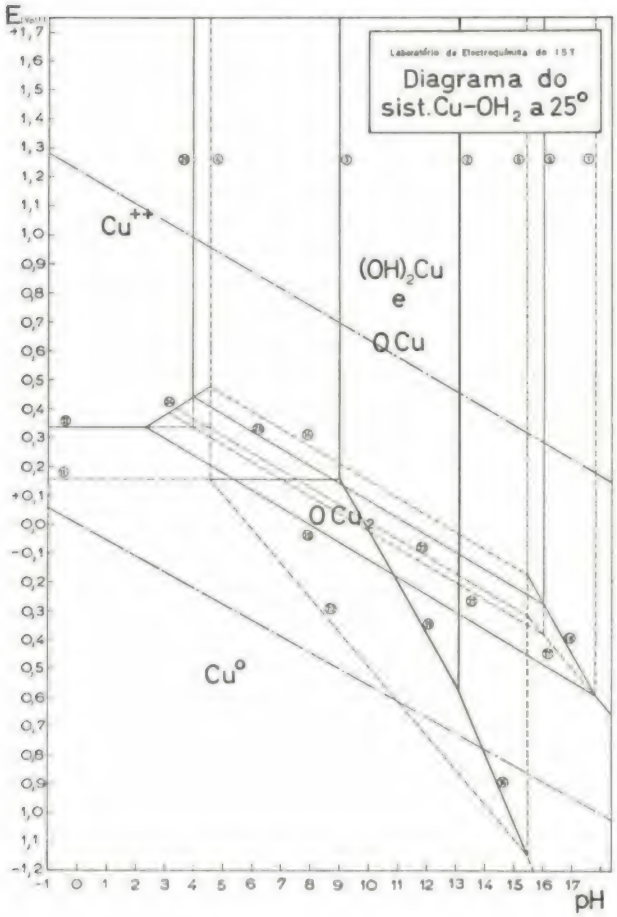


Fig. 20 — «Diagrama de conjunto» do sistema cobre-água a 25° C

As linhas de equilíbrio em que intervém 1 só forma dissolvida correspondem à concentração molar desta forma; as linhas de equilíbrio entre duas formas iónicas correspondem à igualdade das concentrações respectivas. Por lapso de desenho, as linhas 11, 3, 2, 19 e 16 deveriam ter sido representadas completamente a traço interrompido, traduzindo assim a incompatibilidade das formas a que se referem com a estabilidade dos óxidos e do hidróxido

Da posição relativa destas mesmas rectas se pode concluir ainda que, sendo o cobre catódico nas associações com aqueles metais, lhes promove a dissolução, podendo portanto ser por eles protegido.

b) *Dissolução anódica do cobre*

A posição da linha representativa do equilíbrio $Cu \mid Cu^{++}$, *situando-se dentro da zona de estabilidade da água*, e suficientemente afastada das linhas fronteiras do domínio de estabilidade desta, permite não só conseguir a dissolução do metal com apreciáveis densidades de corrente, a potenciais inferiores ao potencial de descarga do oxigénio, como simultâneamente a deposição do cobre metálico, a potenciais superiores ao da descarga do hidrogénio.

Esta circunstância extremamente feliz, que em meio ácido só se verifica com o cobre, permite dissolvê-lo anòdicamente e, ao mesmo tempo, fazer a sua deposição catódica que se dá preferencialmente a qualquer outro metal electropositivo, conduzindo assim à obtenção de cobre metálico de elevada pureza, superior à 99,99 %, com rendimento de corrente muito elevado, e muito baixa tensão nos terminais da cuva de electrólise. Este facto é aproveitado industrialmente, como se sabe, na refinação electrolítica do cobre.

6.6.3.2 — *Imunidade. Corrosão. Passivação*

Na fig. 21 está representado um diagrama obtido a partir do diagrama de estabilidade (fig. 20), correspondente às condições prováveis de corrosão, e protecção do cobre.

A simples observação directa da fig. 21 mostra que o domínio de passivação é bastante vasto pelo que tanto os óxidos como os hidróxidos podem assegurar apreciável protecção se forem suficientemente impermeáveis.

O facto de grandes zonas quer do domínio de passivação quer do domínio de inumidade, coincidindo com grande área do domínio de estabilidade da água faz prever que o cobre não deva ser por ela atacado, pelo menos na ausência do O_2 dissolvido.

Contudo as camadas dos óxidos ou hidróxido devem ser sensíveis às influências quer de bases fracas quer de bases fortes visto situarem-se nas

regiões próximas da neutralidade. O próprio CO_2 apesar de se comportar como ácido fraco, quando presente em fortes concentrações, aumenta a velocidade de corrosão do cobre em águas arejadas, a menos que existam aniões capazes de tamponisar o meio.

Assim por exemplo, segundo Uligh [18], a corrosão do cobre em águas naturais de fraca dureza contudo CO_2 dissolvido, aumenta apreciavèlmente com o teor deste: a teores de CO_2 de 45 mg/L, 180 mg/L, 210 mg/L, correspondem teores de cobre dissolvido, respectivamente, 5 mg; 13 mg; 40 mg.

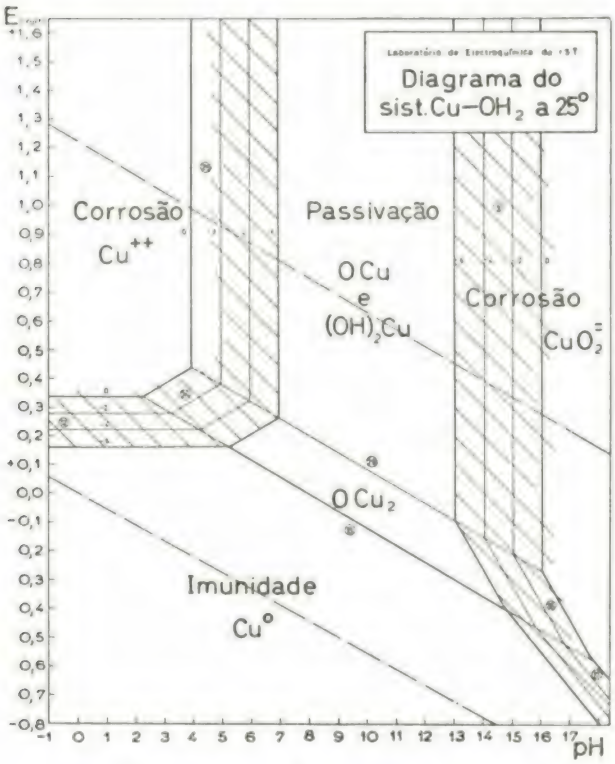


Fig. 21 — Diagrama de estabilidade do sistema cobre-água
As zonas a tracejado correspondem aos domínios prováveis de corrosão

Como o diagrama mostra, e a prática confirma a dissolução do cobre em meio ácido dá-se sem descarga de hidrogénio, excepto a muito baixos valores de pH (em que a linha 12 intersepta a linha de equilíbrio de H_2 H^+) e portanto só poderá ser realizada em face de substâncias cujos domínios de predominância se situem na zona oxidante, como por exemplo os iões férricos, o ácido azótico, etc.

Em meio alcalino a corrosão pode ser realizada a muito mais baixos potenciais, o que indica que o cobre será então muito mais sensível à acção dos oxidantes fortes.

Ainda neste caso a sua dissolução se realizará sem libertação de hidrogénio visto o domínio de estabilidade do $CuO_2^=$ se soprepor ao domínio de estabilidade da água.

Poucos são os dados experimentais que se encontram na literatura correspondentes a medidas simultâneas de pH e de potencial; por esta razão é difícil encontrar valores que sirvam de confirmação às condições estabelecidas nos diagramas. A investigação sistemática e mais completa que conhecemos sobre o cobre, é devida a O'Gatty e R. Spooner [21], mas ainda insuficiente para poder satisfazer completamente ao diagrama.

A proibição de reprodução dos trabalhos destes autores, imposta pelo editor, não nos permite mais do que mencionar alguns, poucos, dos resultados experimentais por eles obtidos. Assim, estes autores obtiveram, em solução de SO_4H_2, de sulfatos e de nitratos, onde se fez passar uma corrente de O_2, valores de potencial pràticamente constantes em todas as soluções e próximos de $+0{,}24$ V até pH $= 10$; em meio mais fortemente alcalino o valor do potencial é muito mais baixo e mesmo em corrente de O_2 nunca atinge valores positivos, como se pode ver no quadro junto.

Solução ensaiada	Valor do pH	Valor do potencial estacionário ao fim de ~160 h
SO_4 Na_2 M/2	Não medido	~ +0,24 V
SO_4 Na_2 M/2 + OHK 0,0085 M e corrente de O_2	11,9	+ 0,178 V
Idem anterior sem corrente de O_2	»	»
SO_4 Na_2 M/2 + OHK 0,85 M sem corrente de O_2	13,8	— 0,058

Este facto encontra-se perfeitamente interpretado pelo diagrama: em meio fortemente alcalino os potenciais são forçosamente muito mais negativos, o equilíbrio sendo imposto pela recta (18).

* * *

Por motivos alheios à nossa vontade não nos foi possível incluir ainda nesta série de trabalhos os diagramas já calculados:

Urânio-Água (Por Jorge da Conceição Bento)
Níquel-Água (Por Ângelo Soares Gomes)
Titânio-Água (Por Erich Gottfried Brumm e Vítor Bento Guerra)

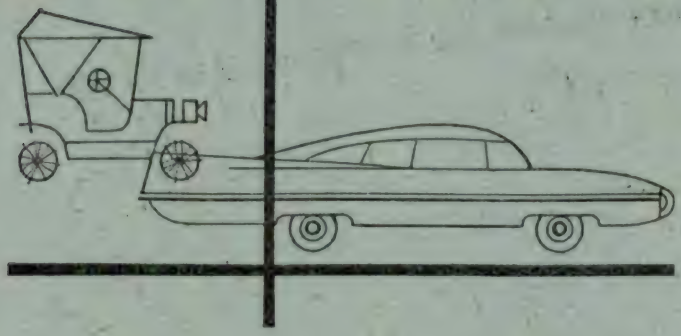
que esperamos, mais tarde, poder publicar.

Laboratório de Electroquímica do I. S. T. Junho 1960.

BIBLIOGRAFIA

[1] — Comptes Rendus du Comité International de Thermodynamique e de Cinetique Electrochimiques — 3.ª Reunião Milão 1951.
[2] — W. Clark — The determination of Hydrogen Ions — Ed. Baillière, Tindall e Cox — 1928
[3] — L. Michäelis — Die wasserstoffionenkonzentration — Berlim 1922.
[4] — R. Wurmser — Oxidations et Reductions — Press Univ. de France — Paris 1930.
[5] — Marcel J. Pourbaix — Termodynamique des solutions aqueuses diluées — Representation graphique du rôle do potencial e du pH. Thèse Delft 1945 — Ed. Bèranger — Paris et Liège.
[6] — Selected Values of Chemical Thermodynamics Properties.
Ed. D. Wagman — National Bureau of Standards 1950.
[7] — W. Latimer — The oxidations states of the elements and their potentials in aqueous solutions — Ed. Prentice — Hall 1938.
[8] — W. Latimer — Oxidation Potentials — Ed. Prentice — Hall 1952.
[9] — E. Deltombe e M. Pourbaix — C. R. da 6.ª Reunião da C. I. T. C. E. — pag. 133 — 1955.
[10] — P. Delahay, M. Pourbaix, P. van Rysselberghe C. R. da 3.ª Reunião da C. I. T. C. E. pág. 25 — 1951.
[11] — G. Charlot — L'Analise qualitative et les reactions en solution. Ed. Masson et Cie — 1957
[11'] — G. Charlot.
[12] — Journées des Etats de Surface — Paris 1945.
[13] — P. Pascal — Nouveau Traité de Chimie Minérale Tome XIV Masson et Cie — 1959.
[14] — Ch. Kasper — J. Reas. Nat. Bur. Standards — 9, 353, 1932 e 11, 515, 1933
[15] — C. A. Snavely — Trans. Elect. Soc. — 92, 537, 1947.
[16] — Brenner — Trans. Elect. Soc. vol 96, 253, 1949.
[17] — F. Piater — Z. anorg. chem. — 174, 321, 1938.
[18] — A. Uligh — Corrosion Handbook — Ed. John wiley 1958.
[19] — Electroplating Engineering Handbook — pág. 367 — Ed. K. Graham N. Y. 1955.
[20] — Ruben — Trans. Elect. Soc. 92, 183, 1947.
[21] — O'Gatty e E. Spooner — «The electrode potential behaviour of corroding metals in aqueous solutions» oxford 1938.
[22] — P. Lacombe — Thèse U. Paris (N.º 2945) — 1943.
[23] H A. Robison — Trans. Elect. Soc. 90, 475, 1946.
[24] — Mullen e Howard — Trans. Elect. Soc. 90, 529, 1946.
[25] — P. Pascal — Traité de chimie Minérale vol. VII — 1932.
[26] — P. Delahay, M. Pourbaix, P. Van Rysselberghe J. Elect. Soc. 98, 101, 1951.
[27] — Jos Patrie — Congrès International de l'Aluminium vol. II pag. 67 — Paris 1954.
[28] — M. T. Pryor e D. Keir — J. Elect. Soc. 105, 629, 1958.
[29] — W. Müller — Trans. Elect. Soc. 76, 187, 1939.
[30] — P. Moritze, P. Lacombe e G. Chaudron — Journées des etats de surface pag. 242 — Paris 1945.
[31] — J. Edwards — Trans. Elect. Soc. 81, 341, 1942.
[32] — G, Haas — J. Opt. Soc. Amer. 39, 532, 1949.
[33] P. Plumb — J. Elect. Soc. 105, 499, 1958.
[34] — S. Glasstone — J. Phys. chem — 191, 1456, 1922
[35] — P. Delahay, M. Pourbaix, P. Van Rysselberghe — J. Elect. Soc. 98, 57, 1951.

A nova Linha do nosso tempo....



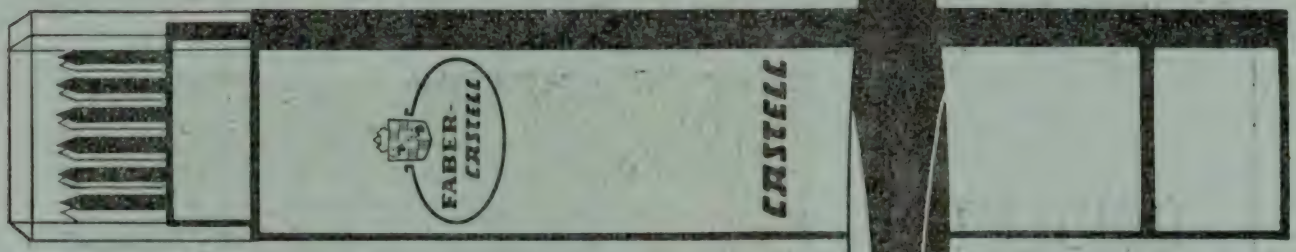
CASTELL TEKAGRAF

Útil e elegante

A nova lapiseira para o técnico e para o artista. Forma ligeiramente abaulada, adaptando-se de maneira ideal á mão. Dá uma sensação de grande suavidade para desenhar, pela racional distribuição do seu peso.

Tekagraf é fornecida com a famosa mina Castell para desenho, fixada e ejectada pelo famoso sistema das lapiseiras TK.

9603	Tekagraf com 3 faces
9604	Tekagraf redondo



Minas CASTELL para desenho

Traço limpo

Tonalidades fortes

Para cópias eliográficas

Flexíveis

Longa duração

A. W. FABER-CASTELL · STEIN BEI NÜRNBERG

Produção rápida e económica, por meio da forjação a frio

A mais completa série de máquinas automáticas, de construção inglesa, da marca WATERBURY-FARREL, para forjar, a frio, *parafusos, porcas, rebites, roscas,* etc., dentre as quais poderemos mencionar as seguintes:

- Máquinas para a moldagem de porcas,
- Máquinas de cilindros, de movimento horizontal e giratório, para a estampagem e roscagem de parafusos,
- Máquinas para a fabricação de cabeças de parafusos, sextavadas, interiores,
- Máquinas para a fabricação de cabeças de parafusos, maciças,
- Máquinas para a rectificação das cabeças dos parafusos,
- Máquinas escateladoras de parafusos,
- Máquinas para abrir as roscas das porcas

Construtores e vendedores autorizados:

GEORGE H. ALEXANDER MACHINERY LIMITED.

BIRMINGHAM, 4 ENGLAND

Distribuidores para Portugal Continental e Ultramarino:

Rua da Conceição, 21 **CRUZ & CRUZ, L.DA** PORTO — PORTUGAL

OCIDENTE

IMPORTADOR

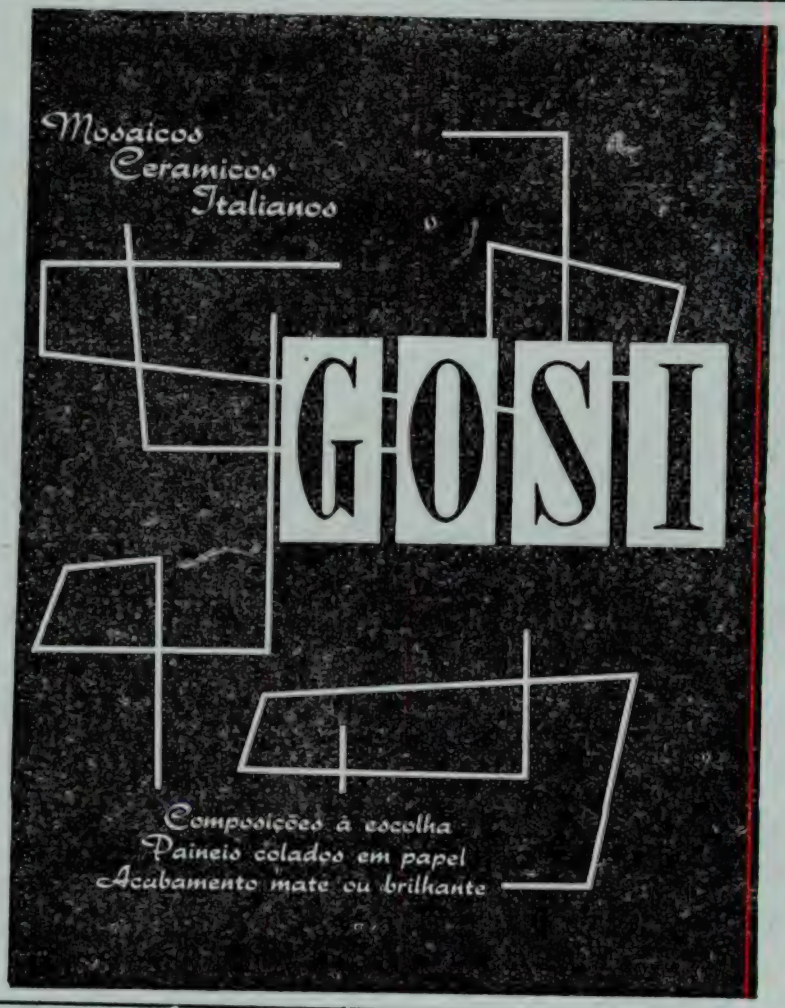
E

EXPORTADOR, L.DA

R. Eduardo Coelho, 16

Telefs: 36 78 59 - 34 37 0 - 33 38 8

LISBOA



C. D. U. 624.041

Cálculo de estruturas sujeitas a esforços horizontais *

PELO ENGENHEIRO CIVIL (I. S. T.) ALFREDO DE PINHO MORGADO

A resolução de uma estrutura assimétrica de vários pisos sujeita a cargas horizontais é muito trabalhosa devido ao grande grau de indeterminação que a estrutura apresenta.

Os métodos mais geralmente usados são os seguintes: método directo de Cross, método de Kani, métodos de deformação (Takabeya, slope-deflection), método de distribuição de deformação de Kloucek, etc. Estes métodos podem-se levar à aproximação que se quiser.

O método expedito mais usado é o dos pontos de inflexão que, se não for utilizado com cuidado, pode conduzir a resultados muito pouco rigorosos.

Os pontos de inflexão nas colunas inferiores e superiores não podem ser colocados a meio. Quanto à percentagem de esforço transverso a atribuir a cada coluna, esta é dependente da sua rigidez, do ângulo de rotação dos nós e do ângulo de deslocamento lateral. Este é o mesmo para as colunas do mesmo andar mas as rotações nos nós já são diferentes para o caso de estruturas que não obedeçam ao princípio dos múltiplos. Por consequência, será difícil arbitrar qual a parte do esforço transverso a atribuir a cada coluna. Cross aconselha a tomar o coeficiente 2 para as colunas interiores em relação às exteriores, mas isto pode conduzir a resultados pouco aproximados.

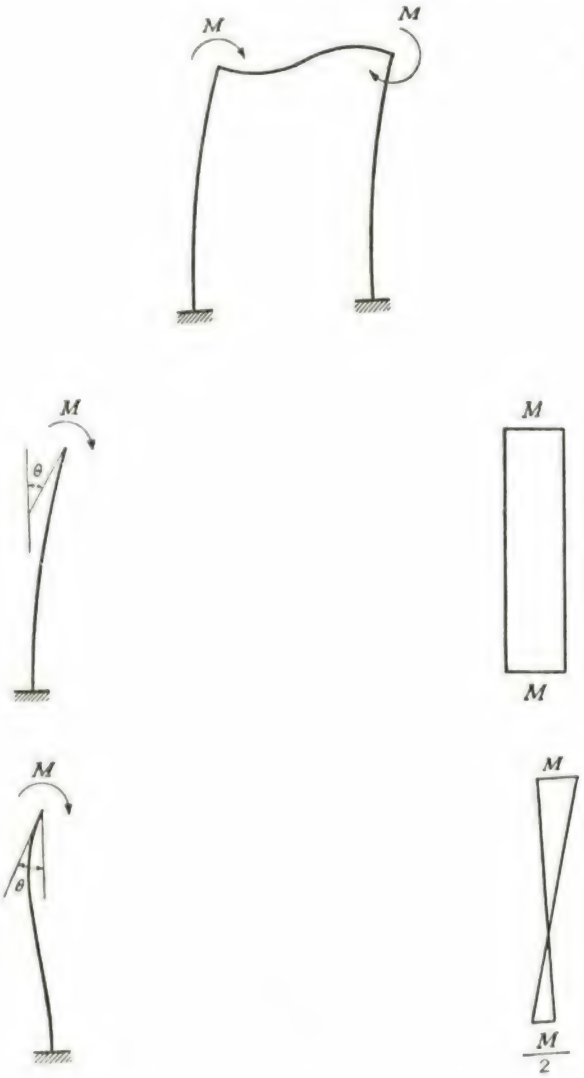
Posto isto, vamos estudar o problema para os seguintes casos:

a) — Pórticos simétricos com 2 montantes.
b) — Pórticos simétricos com mais de 2 montantes não obedecendo ao princípio dos múltiplos.
c) — Pórticos obedecendo ao princípio dos múltiplos.
d) — Porticos assimétricos.

a) — Pórticos simétricos com 2 montantes.

Antes de entrar pròpriamente no assunto vamos determinar qual a rigidez e coeficiente de transmissão de momentos para uma coluna dum pórtico sujeito a deslocamentos laterais.

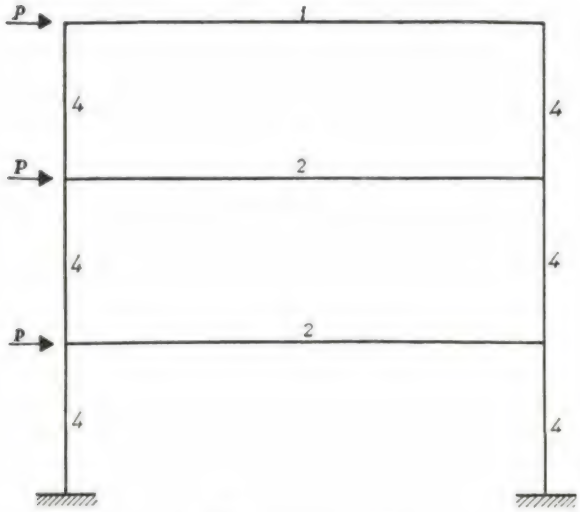
Uma coluna dum pórtico sujeita a momentos M nos nós comporta-se como uma consola com o seguinte diagrama de momentos e com a rotação Θ igual a ML/EI. Se não hou-

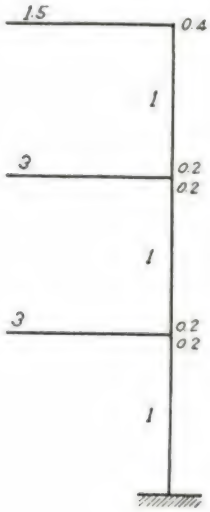


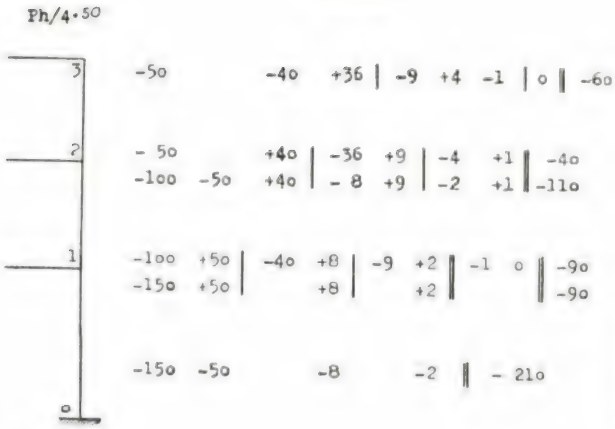
* Conferência pronunciada em reunião da Secção de Matemática e Engenharia da Sociedade de Estudos de Moçambique, de 10 de Setembro de 1959 e publicada no Boletim da mesma, no número de Janeiro-Fevereiro de 1960.

vesse deslocamento lateral obtinha-se para $\Theta = ML/4\ EI$. Quere dizer a rigidez modificada da coluna com deslocamentos será 1/4 da rigidez considerando os nós fixos e o coeficiente de transmissão de momento será — 1 para a convenção usual de sinais.

Posto isto resolve-se fàcilmente o seguinte pórtico:







Aplicando o método dos pontos de inflexão e se os considerássemos a meio dos pilares obtinhamos os seguintes resultados:

$$M32 = P/2 \times h/2 = 50 = M23$$
$$M21 = M12 = P \times h/2 = 100$$
$$M10 = M01 = 3P/2 \times h/2 = 150$$

Considerando o ponto de inflexão na coluna inferior no terço superior obtinha-se:

$$M01 = 3P/2 \times 2/3\ h = Ph = 200$$

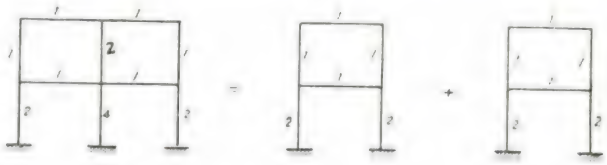
$M10 = 100$ sendo, então, os erros menores.

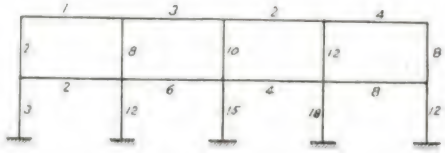
b) — Pórticos simétricos com mais de 2 montantes não obedecendo ao princípio dos múltiplos.

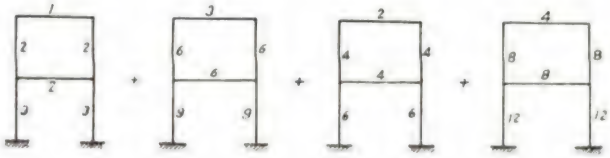
Neste caso já as rotações nos nós não são iguais e o problema tem de ser analisado como para os pórticos assimétricos.

c) — Pórticos obedecendo ao princípio dos múltiplos:

São pórticos que se podem desdobrar noutros mais simples simétricos em que as rotações e deslocamentos são iguais. Resolvido um dos pórticos pelo método da alínea *a*), por proporcionalidade, obtém-se o conjunto:







d) — Pórticos assimétricos.

Como já se disse anteriormente, as rotações dos nós do mesmo andar são diferentes e será difícil ou impossível prever com exactidão a percentagem de esforço transverso absorvido por cada pilar.

Se for possível determinar valores aproximados para os ângulos de rotação e deslocamento temos o nosso problema resolvido, visto podermos obter os valores corrigidos pelo método iterativo, substituindo nas equações de deformação os valores aproximados.

Para isso propomos o seguinte:

Substituir-se a estrutura dada por outra com um só pilar em que a rigidez deste é o somatório da rigidez dos pilares dividido por 4 e a rigidez da viga é o triplo do somatório da rigidez das vigas.

Faz-se a distribuição e transmissão de momentos pelo método da alínea *a*) e obtêm-se os valores aproximados dos ângulos de rotação e deslocamento para cada andar.

Substituindo estes valores nas equações de deformação e servindo-nos do método iterativo, obtêm-se os valores corrigidos para cada nó com a aproximação desejada.

Vejamos as fórmulas a utilizar no cálculo.

Equilíbrio num nó:

$$\rho k \varphi k + \Sigma \varepsilon \varphi s + \Sigma \varepsilon \mu s = 0$$

ρk — coeficiente de rigidez no nó considerado $= 2 \Sigma \varepsilon$.

φ — valor proporcional ao ângulo de rotação $= 2 E \Theta$ sendo Θ o ângulo de rotação;

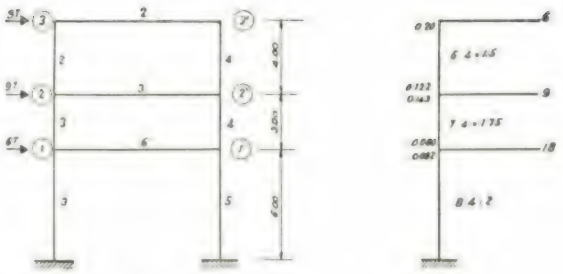
μ — Valor proporcional ao deslocamento $- 6 E \psi$ sendo $\psi = \Delta / L$; sendo Δ o deslocamento;

$M12 = \varepsilon 12 (2\varphi 1 + \varphi 2 + \mu 12)$;

$M21 = \varepsilon 12 (\varphi 1 + 2\varphi 2 + \mu 12)$.

Vamos agora aplicar o método exposto a 2 exemplos:

1.º Exemplo:



M=24x6=144
M=18x3= 54
M=9x4 = 36

3	- 18	--6.45	+4.9	-0.67	+0.13	
	- 18	+6.45	-4.9	+0.67	-0.13	-0.22
2	- 27 -7.9	+7.55	-0.60	+0.79	-0.06	-0.03
	-27 +7.9	-7.55	+0.60	-0.79	+0.06	
1	-72 +9.1		+0.69		+0.07	
I	-72 -9.1		-0.69		-0.07	

MI1 = — 81.86 M23 = — 15.91
M1I = — 62.14 M32 = — 20.09
M12 = — 26.24
M21 = — 27.76

$\varphi 1 = (Ms - Mi)/\varepsilon = (81.86 - 62.14)/8 = 2.47 = \varphi' 1$
$\mu 1 = (2Mi - Ms)/\varepsilon = (-163.72 + 62.14)/8 = -12.7$
$7 (2\varphi 1 + \varphi 2 + \mu 2) = -26.24$ $\varphi 2 = +2.27 - \varphi' 2$
$7 (\varphi 1 + 2\varphi 2 + \mu 2) = -27.76$ $\mu 2 = -10.97$
$6 (2\varphi 2 + \varphi 3 + \mu 3) = -15.91$ $\varphi 3 = 1.58 = \varphi' 3$
$6 (\varphi 2 + 2\varphi 3 + \mu 3) = -20.09$ $\mu 3 = -8.78$

1.ª — Iteração:

$\rho \varphi 1 + \varepsilon 1 \varphi' 1 + \varepsilon II \varphi 2 + \mu 1 \varepsilon I + \varepsilon II \mu 2 = 0$

12.7 × 3 = 38.1
10.97 × 3 = 31.91 = 71.01
— 6 × 2.47 = — 14.82
— 3 × 2.27 = — 6.81 = — 21.63
49.38 : 24 = 2,055 = $\varphi 1$

$\rho \varphi' 1 + \varepsilon 1 \varphi 1 + \varepsilon II \varphi' 2 + \mu 1 \varepsilon' I + \mu 2 \varepsilon' II = 0$

12.7 × 5 = 63.5
10.97 × 4 = 43.88 = 107.38

— 6 × 2.055 = — 12.330
— 4 × 2.27 = — 9.08 = — 21.41
85.97 : 30 = 2.86 — $\varphi' 1$

$\rho \varphi 2 + \varepsilon 2 \varphi' 2 + \varepsilon II \varphi 1 + \varepsilon III \varphi 3 + \mu 2 \varepsilon II + \mu 3 \varepsilon III = 0$

$3 \times 10.97 = 32.91$
$2 \times \ 8.78 = \underline{17.56}$

50.47

$-3 \times 2.27 \ = -6.81$
$-3 \times 2.055 = -6.165$
$-2 \times 1.58 \ = -\underline{3.16}$

$-\underline{16.135}$

$34.335 : 16 = 2.14 = \varphi 2$

$\rho\varphi'2 + \varepsilon 2\varphi 2 + \varepsilon'\mathrm{III}\varphi'1 + \varepsilon'\mathrm{III}\varphi'3 + \mu 2\varepsilon'\mathrm{II} + \mu 3\varepsilon\mathrm{III} = 0$

$4 \times 10.97 = 43.88$
$4 \times \ 8.78 = \underline{35.12}$

79.00

$-3 \times 2.14 = -\ 6.42$
$-4 \times 2.86 = -\ 11.44$
$-4 \times 1.58 = -\ \underline{7.32}$

$-\underline{25.18}$

$53.82 : 22 = 2.44 = \varphi'2$

$\rho\varphi 3 + \varepsilon 3\varphi'3 + \varepsilon\mathrm{III}\,\varphi 2 + \varepsilon\mathrm{III}\,\mu 3 = 0$

$2 \times 8.78 = \quad 17.56 - 17.56$
$-2 \times 1.58 = -\ 3.16$
$-2 \times 2.44 = -\ \underline{4.28} - \underline{7.44}$

$10.12 : 8 = 1.27 = \varphi 3$

$\rho\varphi'3 + \varepsilon 3\varphi 3 + \varepsilon'\mathrm{III}\,\varphi'2 + \varepsilon'\mathrm{III}\,\mu 3 = 0$

$4 \times 8.78 = \quad 35.12 - 35.12$
$-2 \times 1.27 = -\ 2.54$
$-4 \times 2.44 = -\ \underline{9.76} - \underline{12.30}$

$22.82 : 12 = 1.90 = \varphi'3$

$3 \times 3\varphi 1 + 5 \times 3\varphi'1 + 3 \times 2\mu 1 + 5 \times 2\mu 1 = -144$

$-\ 9 \times 2.055 = -18.495$
$-15 \times 2.86 \ = -\ \underline{43.000}$
$-\ \underline{144.0}$

$-205.495 : 16 = -\ 12.82 = \mu 1$

$3(3\varphi 1 + 3\varphi 2 + 2\mu 2) + 4(3\varphi'1 + 3\varphi'2 + 2\mu 2) = \quad 54$

$-\ 9\varphi 1 = -\ 18.49$
$-\ 9\varphi 2 = -\ 19.26$
$-12\varphi'1 = -\ 34.40$
$-\ 29.30$
$-12\varphi'2 = -\ \underline{54.0}$

$-155.45 : 14 = -11.1 = \mu 2$

$2(3\varphi 2 + 3\varphi 3 + 2\mu 3) + 4(3\varphi'2 + 3\varphi'3 + 2\mu 3) = -36$

-36

$-\ 6 \times 2.14 = -\ 12.84$
$-\ 6 \times 1.27 = -\ 7.62$
$-12 \times 2.44 = -\ 29.30$
$-12 \times 1.90 = -\ \underline{22.80}$

$-108.56 : 12 = -9.05 = \mu 3$

2.ª Iteração

$12{,}82 \times 3 = 38.46$
$11.10 \times 3 = \underline{33.30} \qquad 71.76$

$-\ 6 \times 2.86 = -17.16$
$-\ 3 \times 2.14 - -\ \underline{6.42} - \underline{23.58}$

$48.18 : 24 =$
$= 2.007 = \varphi 1$

$12.82 \times 5 = 64.10$
$11.1 \ \times 4 = \underline{44.40} \qquad 108.50$

$-\ 6 \times 2.007 = -12.042$
$-\ 4 \times 2.44 \ = -\ 9.76 \qquad \underline{21.802}$

$86.698 : 30 =$
$= 2.890 = \varphi'1$

e assim sucessivamente

Quadro dos resultados obtidos

	$\varphi 1$	$\varphi'1$	$\varphi 2$	$\varphi'2$	$\varphi 3$	$\varphi'3$	N 1	N 2	N 3
1.ª Aproximação.....	2.47	2.47	2.27	2.27	1.58	1.58	—12.7	—10.97	—8.78
1.ª Iteração	2.055	2.86	2.14	2.44	1.27	1.90	—12.82	—11.10	—9.05
2.ª Iteração	2.007	2.890	2.270	2.485	1.220	1.985	—12.830	—11.200	—9.210
Valores mais exactos ...	2.005	2.906	2.277	2.540	1.257	2.069	—12.852	—11.278	—9.377

TRANSFORMADORES
ENAE
LICENÇA SIEMENS-SCHUCKERT
ATÉ
1600 kVA
35 kV
DA CONCEPÇÃO AO
ENSAIO
O RIGOR E O
CUIDADO QUE FAZEM
AS OBRAS PERFEITAS
EMPRESA NACIONAL DE APARELHAGEM ELÉCTRICA — AV. 24 DE JULHO, 158 — LISBOA

HIDREL

Técnica de Hidráulica e de Electricidade, Ld.ª

HIDRÁULICA
ELECTRICIDADE
MECÂNICA
AQUECIMENTO

Oficinas metalo-mecânicas

ASSISTENCIA-TECNICA

Escritório e Stand de vendas:

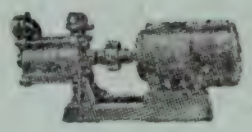
47-A, Rua do Alecrim, 47-B Telefs. 25700 / 35966

Oficinas:

Rua do Lumiar, 113 Telef. 790355

LISBOA

BOMBAS



Se há um problema de bombas consulte

VASCO PESSOA, LDA.

Rua da Boa Vista, 63 — LISBOA

FANAFEL

FÁBRICA NACIONAL DE FELTROS INDUSTRIAIS

SOCIEDADE LIMITADA

APART.: 9
TELEF.: 93
TELEG.: FELTROS

OVAR
PORTUGAL

ESCRITÓRIO E FÁBRICA
ESTRADA DE S. JOÃO

FELTROS, FILTROS E TECIDOS INDUSTRIAIS PARA TODOS OS FINS:

EM PEÇAS, PANOS, MANGAS OU SACOS, DE QUALQUER FIBRA

PASTA PARA PAPEL
PAPEL
FIBROCIMENTO
CURTUMES
FIAÇÕES DE ALGODÃO
LINHAS
INDÚSTRIAS QUÍMICAS

TECELAGENS
ACABAMENTOS
TINTURARIAS
LAVANDARIAS
ESTAMPARIAS
FILTROS
DESPOEIRAGEM

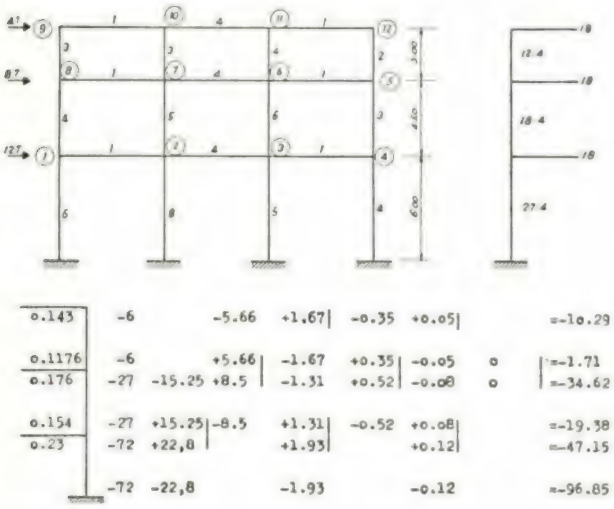
Os momentos obtêm-se

$M_I\ I = 3\,(2.007 - 12.830)$
$= -32.469$ T. m. Er $= 0.22\,\%$
$M_I\ I = 3\,(4.014 - 12.830)$
$= -26.448$ T. m. Er $= -0.29\,\%$
$M\,12 = 3\,(4.014 + 2.27 - 11.200)$
$= -14.748$ T. m. Er $= -1.5\,\%$
$M\,21 = 3\,(2.007 + 4.54 - 11.200)$
$= -13.959$ T. m. Er $= -1.4\,\%$
$M\,23 = 2\,(4.54 + 1.22 - 9.21)$
$= -6.90$ T. m. Er $= -3.2\,\%$
$M\,32 = 2\,(2.27 + 2.44 - 9.21)$
$= -9.00$ T. m. Er $= -1.88\,\%$

Utilizando o método dos pontos de inflexão e considerando que cada pilar absorve os esforços transversos proporcionalmente à sua rigidez obtinha-se:

$M_I\ 1 = -3/8 \times 24 \times 4 =$
$= -36$ T. m. (p. infl. 2/3)
$M_I\ I = -8$ T. m.
$M\,12 = -3/7 \times 18 \times 1.5 = -11.6$
$M\,21 = -11.6$
$M\,23 = -2 \times (9/6) \times 2 = -6$
$M\,32 = -6$

Como se vê obtêm-se valores bastante afastados da realidade.



$\varphi\,1 = (96.85 - 47.15)/27 = 1.84 = \varphi\,2 = \varphi\,3 = \varphi\,4$

$N1 = -(193.70 - 47.15)/27 = -5.43$
$18\,(2\,\varphi\,1 + \varphi\,8 + \mu\,2) = -19.38$
$18\,(\varphi\,1 + 2\,\varphi\,8 + \mu\,2) = -34.62$
$\varphi\,8 = \varphi\,7 = \varphi\,6 = \varphi\,5 = 0.995$
$\mu\,2 = -5.75$

Da mesma maneira

$\varphi\,9 = \varphi\,10 = \varphi\,11 = \varphi\,12 = 0.2815$
$\mu\,3 = -2.14$

1.ª Iteração:

$22\,\varphi\,1 + 1\,\varphi\,2 + 4\,\varphi\,8 + 6\,(-5.43) + 4\,(-5.75) = 0$

$6 \times 5.43 = 32.58$
$4 \times 5.75 = 23.00 \quad 55.58$

$-1 \times 1.84 = -1.84$
$-4 \times 0.995 = -3.98 \quad -5.82$
$49.76 : 22 = 2.260 = \varphi\,1$

$16\,\varphi\,8 + \varphi\,7 + 3\,\varphi\,9 + 4\,\varphi\,1 + 4\,\mu\,2 + 3\,\mu\,3 = 0$

$-4 \times 5.75 = 23.000$
$-3 \times 2{,}414 = 7.242 \quad 30.242$

$-1 \times 0.995 = -0.995$
$-3 \times 0.2815 = -0.8445$
$-4 \times 2{,}26 = -9.04 \quad -10.8795$
$19.3625 : 16 = 1.210 = \varphi\,8$

$8\,\varphi\,9 + 1\,\varphi\,10 + 3\,\varphi\,8 + 3\,\mu\,3 = 0$

$3 \times 2.414 = 7.2420$
$-1 \times 0.2815 = -0.2815$
$-3 \times 1.21 = -3.63 \quad -3.9115$
$3.3305 : 8 = 0.4163 = \varphi\,9$

Valores exates destes valores

$\varphi\,1 = 2.299$
$\varphi\,8 = 1.280$
$\varphi\,9 = 0.486$

Como se vê já na 1.ª iteração os resultados são bastante aproximados.

CONCLUSÃO

A finalidade deste trabalho foi apresentar um método que permite resolver satisfatòriamente o problema em questão. Não se pretende considerá-lo mais eficiente do que os anteriores apontados, visto a eficiência dum método depender

da prática e treino de cada um na execução do mesmo. No entanto vamos expor algumas vantagens do método estudado:

1.º — Em relação aos métodos de Cross e Kani a disposição do cálculo é muito mais fácil visto nestes, termos que trabalhar com momentos em todas as barras que podem ser em elevado número e no método estudado apenas temos para cada nó uma rotação e um ângulo de deslocamento para cada andar.

2.º — Em relação aos métodos de deformação que, devido ao elevado número de equações, utilizam o método iterativo na sua resolução, é evitar a lenta convergência das iterações causadas pela introdução dos ângulos de deslocamento, o que torna o cálculo muito laborioso. Se o sistema considerado é muito elástico, isto é, a diferença entre os factores de rigidez das barras e nós é pequena, as iterações podem ter de ser repetidas 20 a 30 vezes ou seja pràticamente impossível a resolução por este método.

3.º — O método de Kloucek substitui a estrutura por um cantilever com nós onde se aplicam momentos. Determinados os coeficientes de distribuição de deformação de nó para nó calculam-se as deformações primárias de cada nó que se transmitem aos nós vizinhos. Obtidas as deformações finais aproximadas, calculam-se as deformações corrigidas pelo método de Takabeya. Como vantagens podemos apontar haver menor número de fórmulas a fixar e a transmissão de esforços ser feita com momentos para os quais temos maior sensibilidade.

BIBLIOTECA
FICHEIRO

Classificadores responsáveis:

José Fernando Pinharanda, Carlos Ramalho Carlos, Alberto Esteves Guerra, António José Falcão, Carlos Pena, João Carvalho Marques e Orlando Graça Lobo.

Recortar as indicações bibliográficas que formam uma ficha e estão encimadas por CDU (Classificação Decimal Universal).

Colar cada referência num pequeno rectângulo de cartolina de 75 × 125 mm.

Ordenar pelos índices decimais, *começando da esquerda para a direita,* independentemente do número de algarismos que o índice contiver, e respeitando a seguinte regra de arrumação dos sinais auxiliares:

+ / n.os simples : [ ] = (01/09) (1/9) (=) " "A/Z — .0 .00

Consultar, em casos duvidosos, a exemplificação inserida na «Técnica» n.º 218 e seguintes, ou recorrer à Biblioteca da A. E. I. S. T.

Notar que a inserção das fichas nesta publicação respeita a ordem correcta, no intuito de a esclarecer o mais possível.

A comodidade de possuir no próprio local de trabalho um arquivo ordenado e de fácil consulta sobre assuntos que se sabe onde existem, é uma das evidentes vantagens de um ficheiro classificado segundo a CDU.

Os assuntos de que estas fichas são referência ficam patentes à consulta a partir desta data.

LIVROS

C. D. U. 331.053

A necessidade da adaptação do trabalho à anatomia e fisiologia humanas — *Fernando Martins Eleutério.*
II Cong. Ind. Port., 1958, págs. 4.

C. D. U. 331.822

A luta contra a tubérculose nas grandes empresas; vantagens económicas da sua realitação — *Dr. Lopo de Carvalho Cancella.*
II Cong. Ind. Port., 1958, págs. 6.

C. D. U. 331.822:621.039

Os problemas médicos da industrialização da energia atómica — *Francisco dos Santos Pereira.*
II Cong. Ind. Port., 1958, pág. 6.

C. D. U. 620.9 (469)

Bilau énergetique du Portugal — *Sérgio A. F. Medeiros.*
Wold Power Conference, 1960, vol. 1, págs. 11.

C. D. U. 331.822

Os problemas médicos da industrialização da energia atómica — *Francisco dos Santos Pereira.*
II Cong. Ind. Port., 1958, vol. 1, págs. 6.

C. D. U. 621.039: 621.311.2 (469)

Les perspectives de l'integration des centrales nucléaires dans le reseau electriques portugais — *Fernando Ivo Gonçalves.*
Wold Power Conference, 1960, vol. 1, págs. 14.

C. D. U, 621.311.1 (469

Moyens de coordination employés dans le réseau primaire portugais en vue du rendement de l'exploitation — *Sidónio Paes.*
Wold Power Conference, 1960, vol. 1, págs. 20.

C. D. U. 621.311.21

Aspects de l'integration d'amenagements de regularisation hyperamelle dans le système production portugais, essentiellement hydraulique — *José Cruz Morais.*
Wold Power Conference, 1960, vol. 1, págs. 13

C. D. U. 621.311.2:621.039 (469)

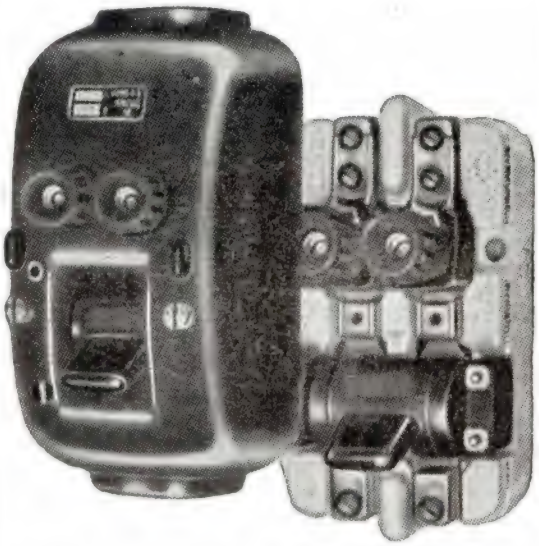
Les perspectives de l'integration des centrales nucléaires dans le reseau electrique portugais — *Fernando Ivo Gonçalves.*
Wold Power Confereuce, 1960, vol. 1, págs. 14.

C. D. U. 622.349.5:622.775

Natural leaching — *J. Sousa Byme.*
J. E. Nuclear, Lisboa, 1957, vol. 1, págs. 15.

C. D. U. 622.349.5.032:622.013.6)

Acerca de um método de calcular reservas de minério de urânio nos jazigos filoneanos a partir de sondagens — *L. H. Brito de Carvalho.*
Junta de Energia Nuclear, Lisboa, 1960, vol. 1, págs. 46.



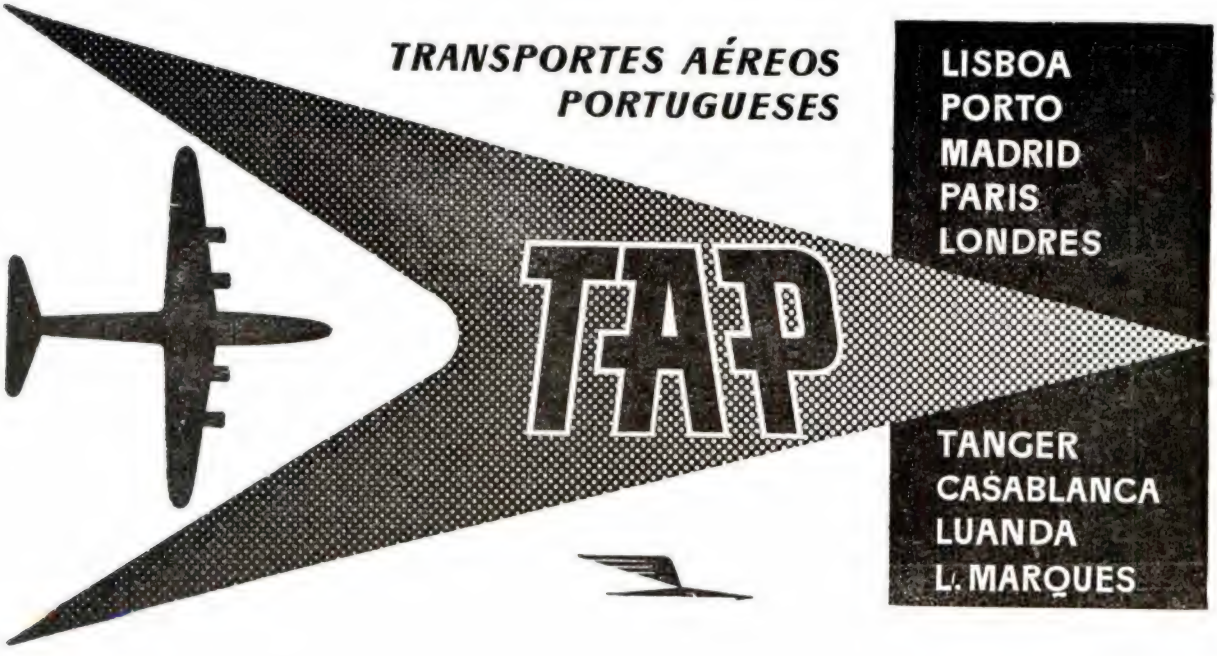
INTERRUPTORES DE LUZ TICINO
QUALIDADE TICINO
GARANTIA DE 5 ANOS TICINO

Representantes em Portugal:
AZEVEDO & PESSI LDA.

Bomba Eléctrica Submersível WEDA

Fàcilmente Manobrada–Não necessita de ser ferrada–Pode ser transportada por um homem (pesa 39 quilos). Compacta e manejável (270 m/m de diâm. × 470 m/m de altura)—Grande rendimento—Absorve fàcilmente lama e areia (partículas sólidas até ao máximo de 5 m/m) — Submersível — O motor é completamente protegido — À prova de frio — O motor é protegido contra excesso de aquecimento — Resistente à água salgada. Construída para trabalho contínuo.

Agente exclusivo:
AD. M. ELIAS (Herdeiros)
Casa fundada em 1913
Largo do Conde Barão, 37 — LISBOA-2



KELLOGG ERIGE
ASSIM COMO ENGENHA
INDÚSTRIAS DE PROCESSO
A organização Kellogg possui reputação pela rapidez e eficácia na construção de todos os projectos, quaisquer que sejam sua magnitude ou grau de complexidade. Detrás desta reputação está uma apreciação perfeita dos problemas de traçado e uma concentração notável de talento em problemas de refinaria mecânica e no fabrico processual. Quando a Kellog toma uma tarefa a seu cargo, as actividades ìntimamente coordenadas e os recursos técnicos globais proporcionam ràpidamente e sem esforço a fase final espectacular de erecção de materiais.
KELLOGG INTERNATIONAL CORPORATION
KELLOGG HOUSE · 7-10 CHANDOS STREET · CAVENDISH SQUARE · LONDON W.1
SOCIETE KELLOGG · PARIS · THE CANADIAN KELLOGG COMPANY LTD · TORONTO
KELLOGG PAN AMERICAN CORPORATION · BUENOS AIRES · COMPANHIA KELLOGG BRASILEIRA · RIO DE JANEIRO · COMPAÑÍA KELLOGG DE VENEZUELA · CARACAS
Subsidiárias de THE M. W. KELLOGG COMPANY NOVA IORQUE
M KELLOGG W

ARTIGOS DE REVISTAS

C. D. U. 330.11

Structure et répartition du revenu national — *Jean Marchal.*
Economia e Finanças, 1958, vol. 26, n.º 2, pág. 279-308.

C. D. U. 373.63

O ensino técnico e a indústria — *Carlos Capela.*
Rev. Sind. Nac. Eng. Aux. Ag. Tec. Eng. e Cond., 1/3-960, vol. 15, n.º 1, pág. 2-7.

C. D. U. 382.16.(469)

Factores intervenientes nos saldos da balança comercial da Metrópole — *F. Marques da Silva.*
Revista de Economia, 12-959, vol. 12, n.º 4, pág. 139-148.

C. D. U. 517.432.1:517.9

Il calcolo operatorio e sua applicazione per la résoluzione delle equazioni differenziali — *Giovanni Boaga.*
Riv. Catasto. Servizi Tec. Erariali, 1-960, vol. 15, n.º 1, pág. 5-31.

C. D. U. 535.551 : 547.391.3-261-92

La biréfringence mécanique du polyméthacrylate de méthyle — *B. Persoz et G. Grenier.*
La Recherche aéronautique, 9-6-959, n.º 70, pág. 29

C. D. U. 539.1

Reactores navales — *Amalio S. de Bustamante.*
Dyna, 8-959, vol. 34, n.º 8, pág. 593-598.

C. D. U. 548.73

Emprego da projecção estereográfica na interpretação dos espectrogramas de Lane — *Victor de Freitas Fernandes.*
Rev. do Clube de Engenharia, 3-960, n.º 288, pág. 15-19.

C. D. U. 549.623.9 : 553.612 (469.121-23)

Estudo mineralógico dos caulinos da Senhora da Hora (Porto) — *J. Correia Neves + Orlando da Cruz Gaspar.*
ENT S. Fomento Mineira, vol. 12, n.º 3-4, pág. 217-229.

C. D. U. 551.21 (469.913)

O vulcão dos Capelinhos — *Octávio da Veiga Ferreira.*
Rev. Sind. Nac. Eng. Aux. Ag. Tec. Eng. e Cond., 1/3-960, vol. 15, n.º 1, pág. 8-17.

C. D. U. 621.187.12

Ion Exchange Membranes for Watet Corditining — *T. A. Kioklan.*
Combustion, 6-956, vol. 27, n.º 12, pág. 38-43.

C. D. U. 621.398 : 261.316

Lé télésélecteur de commande Siemens dans les installations de distribution — *Walter Henning.*
Revue Siemens 17 (1959), pág. 190-195, 7 figuras.

C. D. U. 621.393 : 621.316.5

Remote Control ef Power Switches by High-Speed Carrier Switching Equipment — *Gechard Bergmann and Bruno Westphal.*
Siemens Review XXVI (1959), pág. 153-158, 5 figuras.

C. D. U. 621.187.131

Steam Power Plant Toends and their Effect on the Boiler Teed Pumps — *I. I. Karassik.*
Combustion, 10-959, vol. 28, n.º 4, pág. 36-40, 11-956, vol. 28, n.º 5, pág. 51-56.

C. D. U. 621.395 : 654.152 [728.51] (43-2.1)

PABX in Hilton Hotel, Berlin — *Wilhelm Knrz.*
Siemens Review XXVI (1959), pág. 202-203, 2 figuras.

C. D. U. 621.43.438 : 669.1

La turbine a gaz dans la siderurgie.
Energia, 4.º Trim. 1958, n.º 145, 1.º Trim. 1959, n.º 146, pág 29-54, 2.º Trim. 1959, n.º 147, pág. 95-110.

C. D. U. 621.438

Introducing the gnome.
The Aeroplane, 15-8-959, vol. 95, n.º 2450, pág. 225-228.

C. D. U. 621.741.8

A Casting Technology for Reactive Metals — *F. W. Wood. S. L. Ausinus. E. D. Calwert*
Modern Castings, 7-958, pág. 80-86.

C. D. U. 621.742.4

Investigations on the Effect of Heat on the Bonding properties of varions Bentonites — *Isarz Holmars.*
Modern Castings, 7-958, pág. 31-37.

C. D. U. 621.745.343.292

The Controlled-Slag Hot-Blast Cupola — *D. Flemiug.*
Modern Castings, 4-958, pág. 47-58.

C. D. U. 621.745 : 4

Silicion : Present and Future — *Walter E. Remoeers.*
Modern Castings, 10-958, pág. 47-52.

C. D. U. 621.771

Les réseaux transmetteurs d'ordes dans les trains de laminage continus — *F. Lafay.*
Mecanique-Electricité, 3-959, vol. 43, n.º 120, pág. 163-168.

C. D. U. 621.771

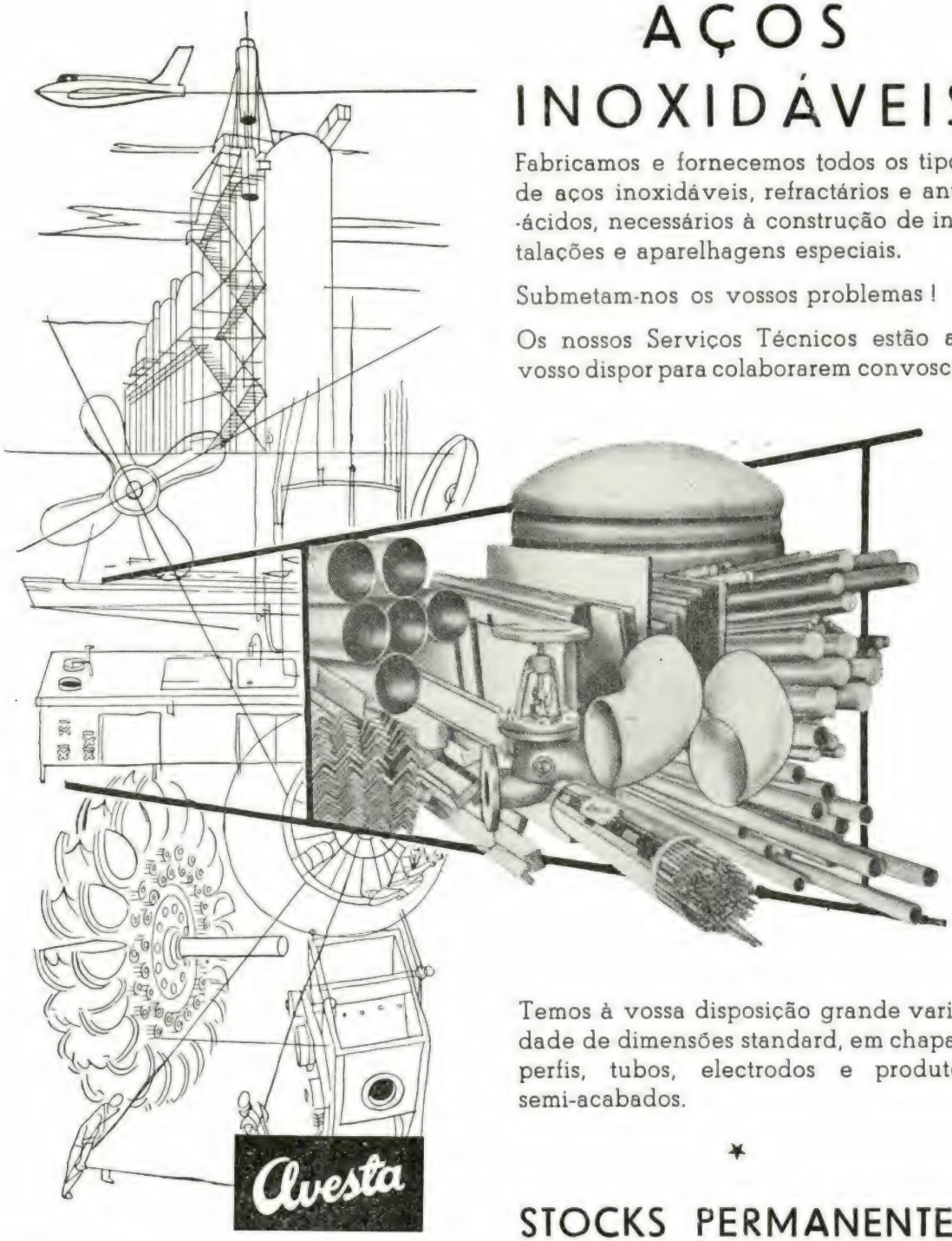
Alguns factores a considerar no projecto de modernas instalações do laminagem — *S. Brown and I. C. Easton.*
O jornal da English Electric, 9-956, vol. 14, n.º 7, pág. 15-39.

AÇOS INOXIDÁVEIS

Fabricamos e fornecemos todos os tipos de aços inoxidáveis, refractários e anti-ácidos, necessários à construção de instalações e aparelhagens especiais.

Submetam-nos os vossos problemas!

Os nossos Serviços Técnicos estão ao vosso dispor para colaborarem convosco.



Temos à vossa disposição grande variedade de dimensões standard, em chapas, perfis, tubos, electrodos e produtos semi-acabados.

✶

STOCKS PERMANENTES

AVESTA JERNVERKS AKTIEBOLAG
AVESTA — SUÉCIA

Representantes Exclusivos para Portugal e Ultramar:

A. JOHNSON & Co (PORTUGAL), L.DA

SEDE EM LISBOA:
Praça José Fontana, 11-1.º
Telef. 479 61 — 479 93 — 479 97

FILIAL NO PORTO:
R. Dr. António Granjo, 160/168
Telef. 5 4666

C. D. U. 621.789

La cémentation gazeuse.
7 8-959, vol. 43, n.º 124, pág. 82-88.

C. D. U. 621.791.056

Charpente metallique pour un building e New York.
Argos, 1959, ano 36, n.º 142, pág. 3738-3741.

C. D. U. 621.791.059.14

Les aciers de constructions semi-inoxydables soudables et tenaces, aux Etats-Unis — *Pitan.*
Revue du Nickel, 11/12-958, vol. 24, n.º 5, pág. 105-115.

C. D. U. 621.791.7

L'arc électrique court a plasma réduit et la technique de l'étincelage — *G. Fisher.*
Mécanique-Electricité, 12-959, vol. 43, n.º 128, pág. 47 57.

C. D. U. 621.822.7

Tendences actuelles dans l'emploi des roulements — *P. Eschmann.*
Mécanique-Electricité, 9-959, vol. 43, n.º 125, pág. 97-104.

C. D. U. 621.867.5

The fight against fuel clogging in bunkers — *M. S. Maslenikov.*
Combustion, 6-958, vol. 29, n.º 12, pág. 51-53.

C. D. U. 621.873.7

Grues flottantes à grappin avec installations de pesage automatique — *Karl Schmoll.*
Acier-Stell-Stahl, 11-959, vol. 24, n.º 11, pág. 493-497.

C. D. U. 621.873.7

Grues flottanies de 150 t. pour les ports de Stochholm et Göteborg (Suède) — *K. Schmoll.*
Acier, 3-959, vol. 24, n.º 3, pág. 131-132.

C. D. U. 621.875

Ponts de coulée ultra-puissants — *F. Adams + K. Schmoll.*
Revue Demag, 1957, n.º 150, pág. 16-20.

C. D. U. 621.9

Un coup d'oeil sur l'exposition — *Ch. Laurent.*
Mécanique-Electricité, 9-959, vol.4 3, n.º 125, pág. 72-79.

C. D. U. 621.9.011

Gray last iron machinabilety — *W. W. Moore, T. O. Lond.*
Modern Castings, 4-959, pág. 55-60.

C. D. U. 621.914

Machine-transfert a plateau circulaire indexé pour la fraisage des pieds d'amber de compresseur de turbo-rácteurs — *Houdin.*
La Pratique des Industries Mecaniques, 8-959, vol 42, n.º 8, pág. 206-208.

C. D. U. 621.924

Quelques rectifieuses allemandes.
La Pratiques des Industries Mecaniques, 8-959, vol. 42, n.º 8, pág. 213-217.

C. D. U. 621.941

Les tours tarex.
La Pratiques des Industries Mecaniques, 8-959, vol. 42, n.º 8.

C. D. U. 621.941

The machining of rolls.
Machine Tool Review, 3/4-959, vol. 47, n.º 278, pág. 37-40.

C. D. U. 621.941

Production of caterpillor earth moving equipment.
Machine Tool Roview, 1/2-959, vol. 47, n.º 277, pág. 11-15.

C. D. U. 621.97

La fabrication par impression a froid des moules metalliques et matrices de frappe et d'estampage — *Jean Foucher.*
La Pratique des Industries Mecaniques, Agosto, vol. 42, n.º 8, pág. 218-224.

C. D. U. 622.233.4-83

Electric drileing machines for mining applications. — *A. Bücker-Riese.*
Siemens Review, 1959, vol. 26, n.º 6, pág. 203/205.

C. D. U. 622.73.1- 83

Nouvelles machines d'extraction à courant triphasé — *D. Ecker.*
Revue Demag, 1957, n.º 150, pág. 11-15.

C. D. U. 624.155

Battage et arrachage dans les travaux publics — *Wilkelm Resendahl.*
Revue Demag, 1957, n.º 150, pág. 23-30.

C. D. U. 624.21.094 [678,5]

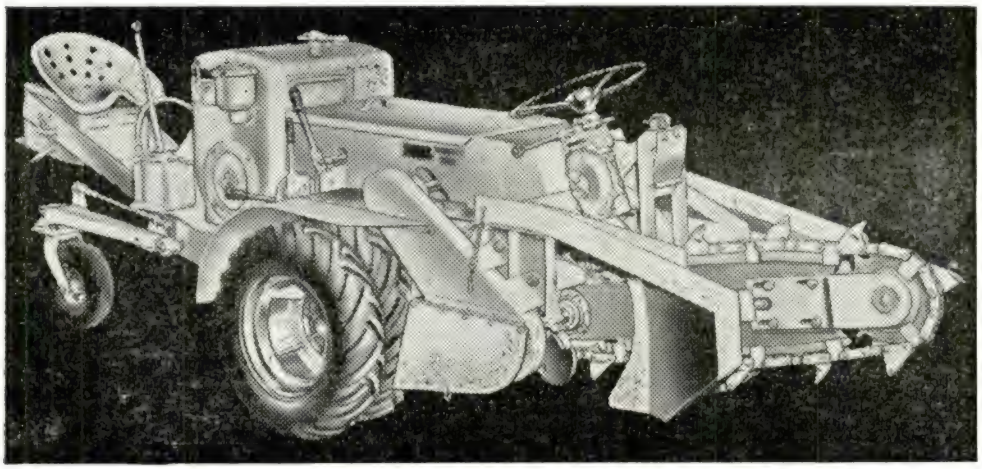
Amortecedores de neoprene nos mancais da nova ponte de Tancarville, na França.
Rev. Politecnica, 5/6-959, n.º 174, pág. 32-33.

C. D. U. 625.143

Estudos das tensões internas nos trilhos das linhas férreas causadas pelas variações de temperatura — *Roberto Bueno Mangano.*
Mackenzie, Rev. de Eng. 3/4-959, vol. 43, n.º 138, pág. 21-28.

C. D. U. 625.731 : 625.35

Dimensionamento dos pavimentos flexíveis para rodovias — *Ricardo Schroeder.*
Mackenzie, Rev. de Eng., 3/4-959, vol. 43, n.º 138, pág. 15/20.



Nenhum abre-valas iguala o Barber-Greene, modelo 702-A, em trabalhos de escavação e abertura de valas para colocação de cabos ou tubos.

Operação mais fácil, gastos de manutenção mais reduzidos, maior poder de manobra..... eis o que vos oferece

o novo abre-valas, Barber-Greene, modelo 702-A

O abre-valas Barber-Greene, modelo 702-A estabelece novos máximos de economia e rendimento no trabalho de abertura de valas estreitas destinadas à colocação de cabos eléctricos, telefónicos e tubagens de toda a espécie, porque abre-valas com a maior rapidez e economia jamais alcançadas.

Maior potência e uma nova linha de baldes mais pequena permite-lhe trabalhar em materiais mais rijos.

As rodas duplas oferecidas como equipamento opcional permitem trabalhar em solos pouco estáveis.

Como equipamento extra oferece, também, arranque eléctrico, e roda trazeira dupla para maior estabilidade.

Para informação detalhada dirija-se ao representante exclusivo.

Barber-Greene Overseas, Inc.
Barber-Greene Company, Aurora, Ill., U.S.A.

BG

Barber-Greene Olding & Co., Ltd., England
Barber-Greene Canada, Ltd., Canada

REPRESENTANTE EXCLUSIVO:

SMEIA

SOCIEDADE DE MECANIZAÇÃO INDUSTRIAL E AGRÍCOLA, S. A. R. L.

•

Avenida Padre Manuel da Nóbrega, 8
LISBOA

59-516-D

C. D. U. 625.85 : 625.734

Dimensionamento dos pavimentos flexíveis para rodorias — *Ricardo B. P. B. Schvoeder.*

Mackenzie, Rev. de Eng, 3/4-959, vol. 43, n.º 138, pág. 15-20.

C. D. U. 628.1 (43.317.21)

The Tinningstedt Waterworks of the «Drei Harden» — *Water Board.*

Siemens Review XXVI (1959), pág. 198-201, 4 figuras.

C. D. U. 628.16 : 663.63

Potabilidade das águas de consumo (1.ª parte) — *Carlos Coutinho.*

Rev. Sind. Nac. Eng. Aux. Ag. Tec. Eng e Cond., 1/3-960, vol. 15, n.º 1, pág. 18-27.

C. D. U. 628.971.6 [625.712.4]

A New Trend — in the of Large-area Illumination — *Rolf Lehmann.*

Siemens Review XXVI (1959), pág. 207-208, 3 figuras

C. D. U. 629.13

London's new Airport.

The Aeroplane, 13-6-958, vol. 94, n.º 2441, pág. 815-821

C. D. U. 629.13 : 669.14

Emploi de qnelques alliages de nickel dans la constuction aeronautique — *Égré.*

Revue du Nickel, 11/12-958, vol. 24, n.º 5, pág. 116-124 1/2-959, vol. 25, n.º 1, pág. 14-21.

C. D. U. 621.13.012

Metallie sandwich construction — *A Holt.*

The Aeroplane, 20-6-958, vol. 94, n.º 2442, pág. 858-862.

C. D. U. 629.13.012 : 720.17

Matrix methods for frame work analysis — *H. Watson.*

Aircraft Engineering, 12-958, vol. 30, n.º 358, pág. 362-366

C. D. U. 629.135.2 Victor.

More about the Victor.

The Aeroplane, 12-12-958, vol. 95, n.º 2467, pág. 848-850.

C. D. U. 629.136.3

Desig oi a 2.500 — mile missile.

The Aeroplane, 10-4-959, vol. 96, n.º 2484, pág. 434-435.

C. D. U. 629.139

Terminal design for the get age — *E. P. Whitfield.*

The Aeroplane, 13-6-958, vol. 94, n.º 2441, pág. 809-814.

C. D. U. 629.13.035.2

Bistol raujects and their testing.

The Aeroplane, 11-4-959, vol. 94, n.º 2432, pág. 517-519.

C. D. U. 629.13.077.2

The production at Douglas.

The Aeroplane, 8-5-958, vol. 96, n.º 2488, pág. 552-554.

C. D. U. 621.19

Soviet space booters — *Kenneth Gathan.*

The Aeroglane, 9-10-959, vol. 97, n.º 2503, pág. 317-320.

C. D. U. 629.19

A year and a half of the space age — *James Strong.*

The Aeroplane, 17-4-959, vol. 96, n.º 2485, pág. 459-463.

C. D. U. 65.011 : 658

Exposición de los principios de Dirección de las Empresas — *Francisco D. Ortiz.*

Racionalización, 5/6-959, vol. 12, n.º 3, pág. 266-271,

C. D. U. 651.4/.7

La descentralizacion en la direccion de la empresa II — Prevision, programacion y control — *S. San Juan Rubio.*

Anales de Mecanica y Electricidad, 3/4-959, vol. 36, n.º 260, pág. 81-90.

C. D. U. 651.4/.7

La descentralizacion en la direccion de la empresa III — Estruturacion — *Sèrafim San Juan Rubio.*

Anales de Mecanica y Electricidad, 7/8-959, vol. 36, n.º 262, pág. 185-199.

C. D. U. 651.45

Reduccion sistematica de costos — *Luis Miranda Montes.*

Anales de Mecanica y Electricidad, 5/6-959, vol. 36, n.º 261, pág. 115/132.

C. D. U. 658.3.041.1

Amênagement des dispositifs de commande — *J. H. Faverge.*

AEP-OECF, 6-959, n.º 32, pág. 35-41.

C. D. U. 658.3.044

Horaires de travail et pauses — *Heinz Schmidtke.*

AEP-OECE, 6-959, n.º 32, pág. 42-49.

C. D. U. 658-3.042

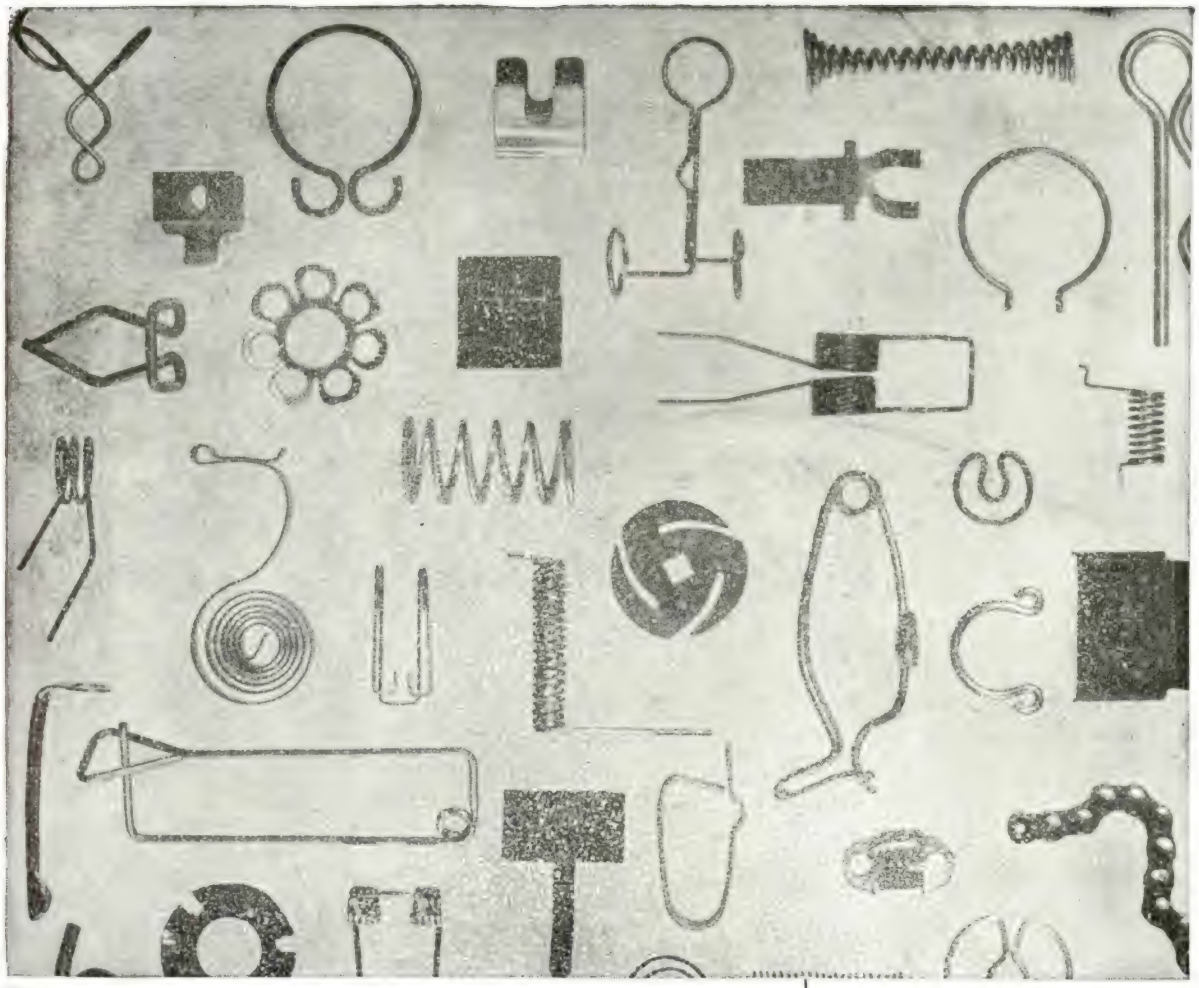
Berzón de iniciativas y sergerencias — *J. Manuel Gonzalez Parano.*

Racionalización, Março-Abril, 1959, vol. 12, n.º 2, pág. 143-146.

C. D. U. 658.53

Modo de elevar el rendimento de uma sección — *Ciriaco Catalina.*

Racionalización, Julho-Agosto, 1958, vol. 11, n.º 4, pág. 393-480.



P 175

Quality springs presswork and accessories

Experts in the design and manufacture of springs and presswork for more than 100 years, Terrys are known all over the world for quality and dependability. They produce millions of parts every year—each one precision-made for its specific purpose. Terrys Research Department has a wealth of specialised experience and know-how and will gladly advise on the right design of spring or presswork for your particular problem.

Some of Terrys many accessories

Tool clips
Security Hose clips
Metric spanners
Boxes of assorted springs
Midget spanner sets
Circlips
Flexible shaft
Belleville washer

TERRYS

HERBERT TERRY & SONS LTD, REDDITCH, ENGLAND

C. D. U. 669.141.246-182.29

Propriétés et traitement thermique de l'acier austéno-ferritique moulé — *Faber, G.*

Rev. Brown, t. 45, 1958, n.º 11/12, pág. 582-588; 8 fig, 2 tabl., 9 réf. bibliogr.

C. D. U. 66.046

Un avance decisivo en la tostación fluidizada de piritas: La eliminicion de Arsénico y plemo.

Ion, 1-960, vol. 20, n º 222, pág. 1-6.

C. D. U. 662.75

Sampling and testing of liquid fuels — *Martin.*

Combustion, 8-958, vol. 30, n.º 12, pág. 51-55.

C. D. U. 663.63 : 628.16

Potabilidade das águas de consumo (1.ª parte) — *Carlos Coutinho.*

Rev. Sind. Nac. Eng. Aux. Ag. Tec. Eng e Cond., 1-3-960, vol. 15, n.º 1, pág. 18-27.

C. D. U. 664.8 : 665

Sobre las alteraciones de grasas y aceites durante el tratamiento frigorífico de los alimentos — *J. Moreno Calvo.*

Ion, 10-959, vol. 19, n.º 219, pág. 529-533.

C. D. U. 669.14/5.018.45 : 669.26

The influence of chromium diffusion upon the thermal oxidation properties of steel and nickel-and cobalt-base alloys — *R. Samuel.*

Metallurgia, 9-959, vol. 60, n.º 359, pág. 75-80.

C. D. U. 677.024 : 677.054.4

A máquina de tecer Sulzer e a tecelagem moderna — *M. Steiner.*

Sulzer-Revista Técnica, 1957, n.º 2, pág. 3-12.

C. D. U. 677.052.3-83

Dual motor drive for cotton ring spinning machines — *F. W. Cow.*

The Metropolitan-Vickers Gazette, 7-959, vol. 30, n.º 480, pág. 168-176.

C. D. U. 688.742.5 : 621.318.435.3

Siemens Stage-lighting Control with Magnetic Amplifiers — *Alfred Kolhe.*

Siemens Review XXVI (1959), pág. 105-114.

C. D. U. 696.2 : 389.6

Le nouveau code du gaz et la distribution des gaz dans les habitations — *M. P. Albricux.*

Annales, 11-958, n.º 131, pág. 1180-1189.

C. D. U. 699.844

Los ruidos en las edificaciones (IV) — *J. M. Tobis.*

Informes de la construcción, 8-9-959, n.º 113, pág. 4.

C. D. U. 72 (B)

Arquitectura da América, entre Cancer e Capricórnio — *Luís Boróbio.*

Binário, 9-959, n.º 12, pág, 1-8.

C. D. U. 7744.4

Industrial design in engineering — *R. M. S. Kay.*

The Metropolitan-Vickers Gazette, 9-959, vol. 30, n.º 482, pág. 229-235.

C. D. U. 725.821

Opera de Colonis — *Wilhelm Riphahn.*

Informe de la construcción, 8-9-959, n.º 113, pág. 4.

C. D. U. 725.826 (46)

Nuevo estadio, en Barcelona — *J. Sotéras Mauri.*

Informes de la construcción, 6-959, n.º 112.

C. D. U. 728

Constructions métalliques pour la ville nouvelle de Sarcelles (France) — *S. Pascaud.*

Acier-Stell-Starl, 2-959, vol. 24, n.º 11, pág. 467-473.

C. D. U. 728.2

Viviendas, Colónia Skole par Ken.

Informes de la construcción, 8-9-959, n.º 113, pág. 4

C. D. U. 728.2 (814.1)

Ecificio de apartamentos (Rua da Liberdade—São Paulo). — *Rino Levi y Roberto Cerqueira.*

Informes de la Construcción, 8-9-958, n.º 103, pág. 7.

C. D. U. 728.3 (46)

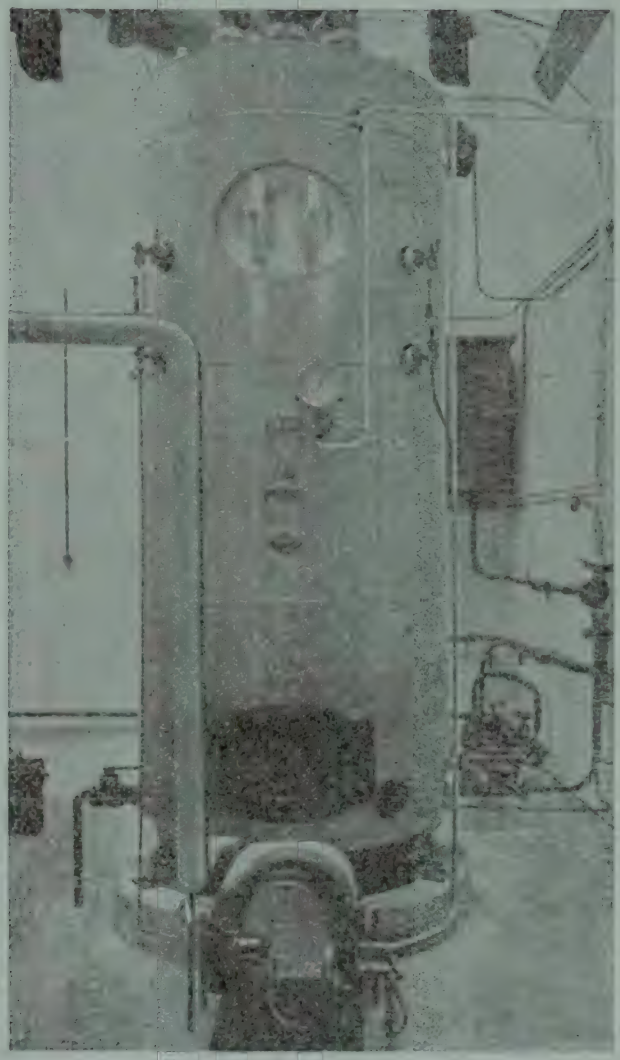
Edifício de viviendas (Calle Balmes — Barcelona) — *F. J. Barba Casini.*

Informes de la Construcción, 8 9-958, n.º 103, pág. 8.

C. D. U. 728.34 (45)

Edifício de viviendas (Vale di Trastevere — Roma) — *Julio G, Laprente y Gaetano Rebecchini.*

Informes de la Construcción, 8-9-958, n.º 103, pág. 8.

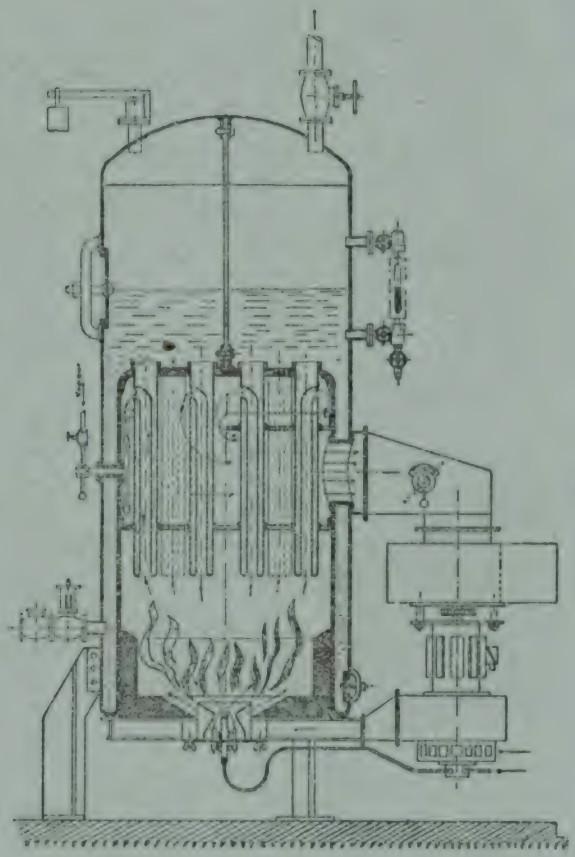


Caldeira Barès de 25 m²

CALDEIRAS BARÈS

Em França

400 em serviço



Corte de uma caldeira Dynatherm

Caldeiras

Rendimento superior a 80 %
Dimensões reduzidas
Em pressão em 15 minutos
Montagem extremamente simples
Conservação fácil e económica

DYNATHERM

CONSTRUTOR: J. BARATA

Rue Oberkampf, Paris-11e — França

Delegado em Portugal: L. O. Figueiredo — R. Saraiva de Carvalho, 201-1.º D.to — LISBOA-3

Dicionário de Unidades e Tabelas de conversão

Por

VASCO COSTA

e

OSVALDO FRANCÊS

Preço 35$00

Desconto 10 % aos Assinantes

Pedidos à «TÉCNICA»

DUPLICADORES

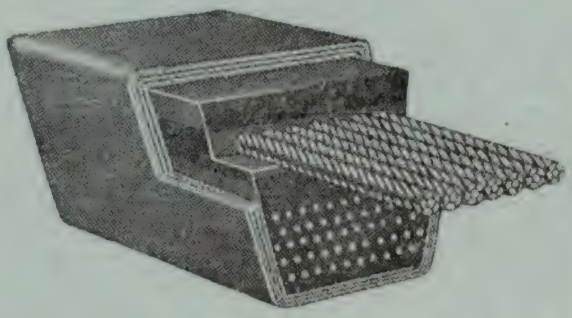
Manuais e eléctricos

Gestetner

OS MELHORES DO MUNDO

A GESTETNER, L.DA

RUA DA CONCEIÇÃO, 125 Telefone 2 2628 - LISBOA | LARGO DO PAÇÃO, 26 1.º Telefone 2 3469 - PORTO



Quando tiver pequenas distâncias entre centros, grandes diferenças entre diâmetros, ou ambas as coisas, empregue correias **trapesoidais** sem-fim de

GOODYEAR

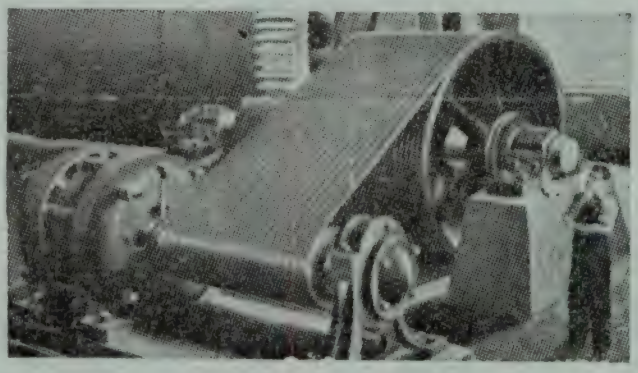
Para grandes potências use correias **trapesoidais** com cordas de aço.

GOODYEAR

Distribuidores exclusivos:

CANELAS & FIGUEIREDO, LDA.

Rua dos Fanqueiros, 46 — LISBOA



SISTEMA Shawnee Poole

SÍMBOLO DE MOBILIDADE E ECONOMIA EM TRANSPORTES

— 3,5 a 4 litros de gasóleo por hora

— Declives até 20 % carregado e até 25 % descarregado

— 7 Jardas cúbicas de capacidade (10 toneladas), com 51 CV.

— Angulo de viragem de 110°

— Redução do custo total de cada trabalho para 50 %

— Peça uma demonstração gratuíta no próprio local do seu trabalho ao

Representante exclusivo:

ESTABELECIMENTOS HEROLD, S. A. R. L.

Rua dos Fanqueiros, 278 — LISBOA

Telefones 24221/2/3

O novo líquido para arrefecimento e corte de metais
100 % sintético

HOCUT 201

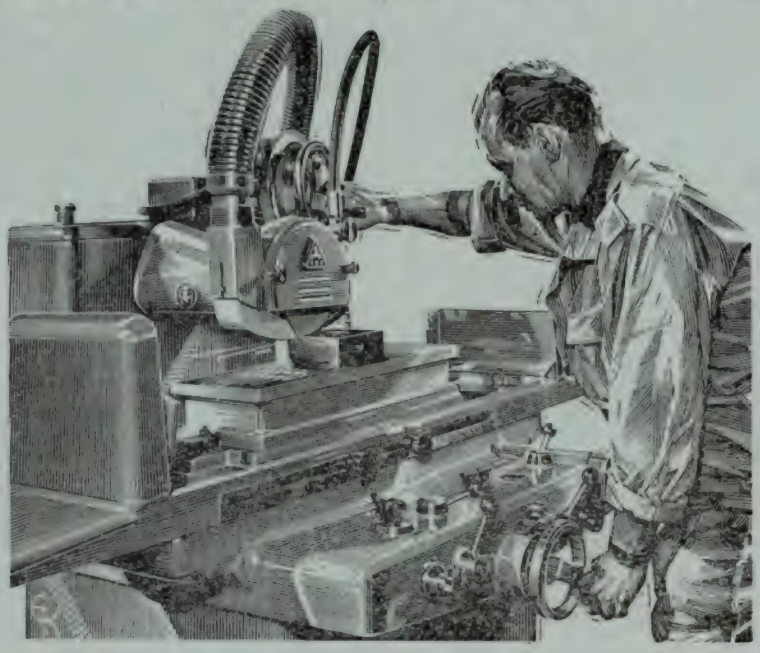
Marca o início duma nova era no domínio dos líquidos de arrefecimento para o trabalho dos metais:
A dos produtos de síntese.

HOUGHTON

SAMPAIO MAIA & C.ª, L.DA

R. Bernardo Lima, 10, 3.º
LISBOA 1

MÁQUINAS FERRAMENTAS DE QUALIDADE

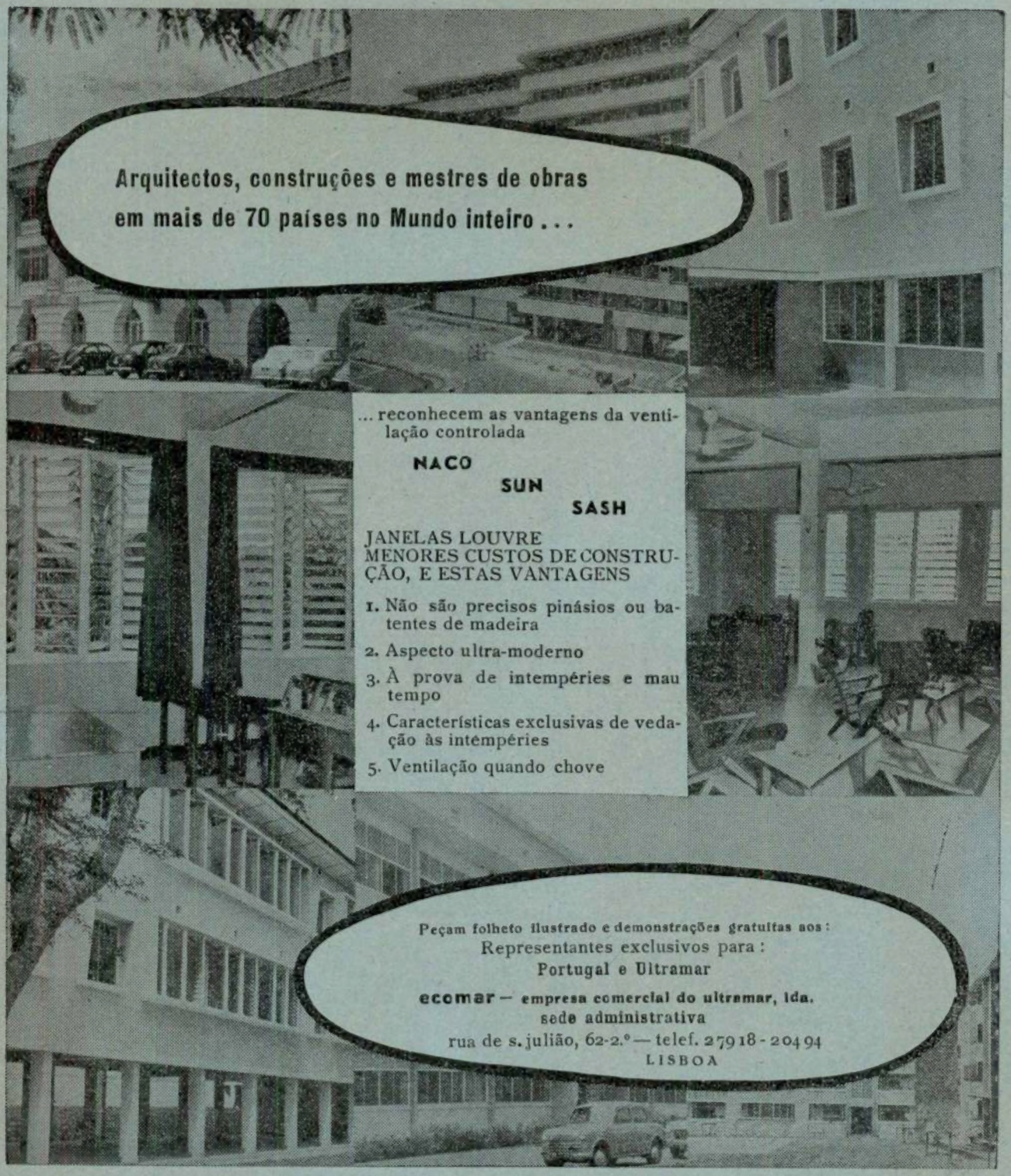


Tornos Paralelos
Limadores
Tornos Verticais
Engenhos Radiais
Máquinas de Rectificar
Tornos Revólver
Frezas
Escateladores
Plainas
Mandriladoras

Entrega imediata

Máquinas de Precisão, L.DA
(Eng.º J. d'Arriaga de Tavares)

Lisboa: R. da Boa Vista, 45-49 — Tel. 66 60 86 — 66 60 87
Porto: Rua de Santa Catarina, 653 a 663 — Tel. 2 87 20
Luanda: R. Direita de Luanda, 150 — Caixa Postal 304


Arquitectos, construções e mestres de obras
em mais de 70 países no Mundo inteiro...
... reconhecem as vantagens da ventilação controlada
NACO
SUN
SASH
JANELAS LOUVRE
MENORES CUSTOS DE CONSTRUÇÃO, E ESTAS VANTAGENS
1. Não são precisos pinásios ou batentes de madeira
2. Aspecto ultra-moderno
3. À prova de intempéries e mau tempo
4. Características exclusivas de vedação às intempéries
5. Ventilação quando chove
Peçam folheto ilustrado e demonstrações gratuitas aos:
Representantes exclusivos para:
Portugal e Ultramar
ecomar — empresa comercial do ultramar, lda.
sede administrativa
rua de s. julião, 62-2.º — telef. 27918 - 20494
LISBOA

OFICINAS E LABORATÓRIOS
DO
INSTITUTO SUPERIOR TECNICO

As oficinas pedagógicas do Instituto Superior Técnico, de CARPINTARIA DE MOLDE, de INSTRUMENTOS DE PRECISÃO e de ELECTROTÉCNICA, fornecem todo o género de material escolar e de demonstração para o ensino técnico. Nos laboratórios de QUÍMICA ANALÍTICA, FÍSICA INDUSTRIAL E DE MINERALOGIA executam-se análises para o público

Para quaisquer informações, dirigir-se ao secretário da comissão executiva

TOPOGRAFIA GERAL

Pelo Eng.º A. C. Xerez

1.º Volume

2.ª edição revista e aumentada

Preço de cada volume 150$00

MANUAL DE HIDRÁULICA

Pelo Eng.º Armando C. Lencastre

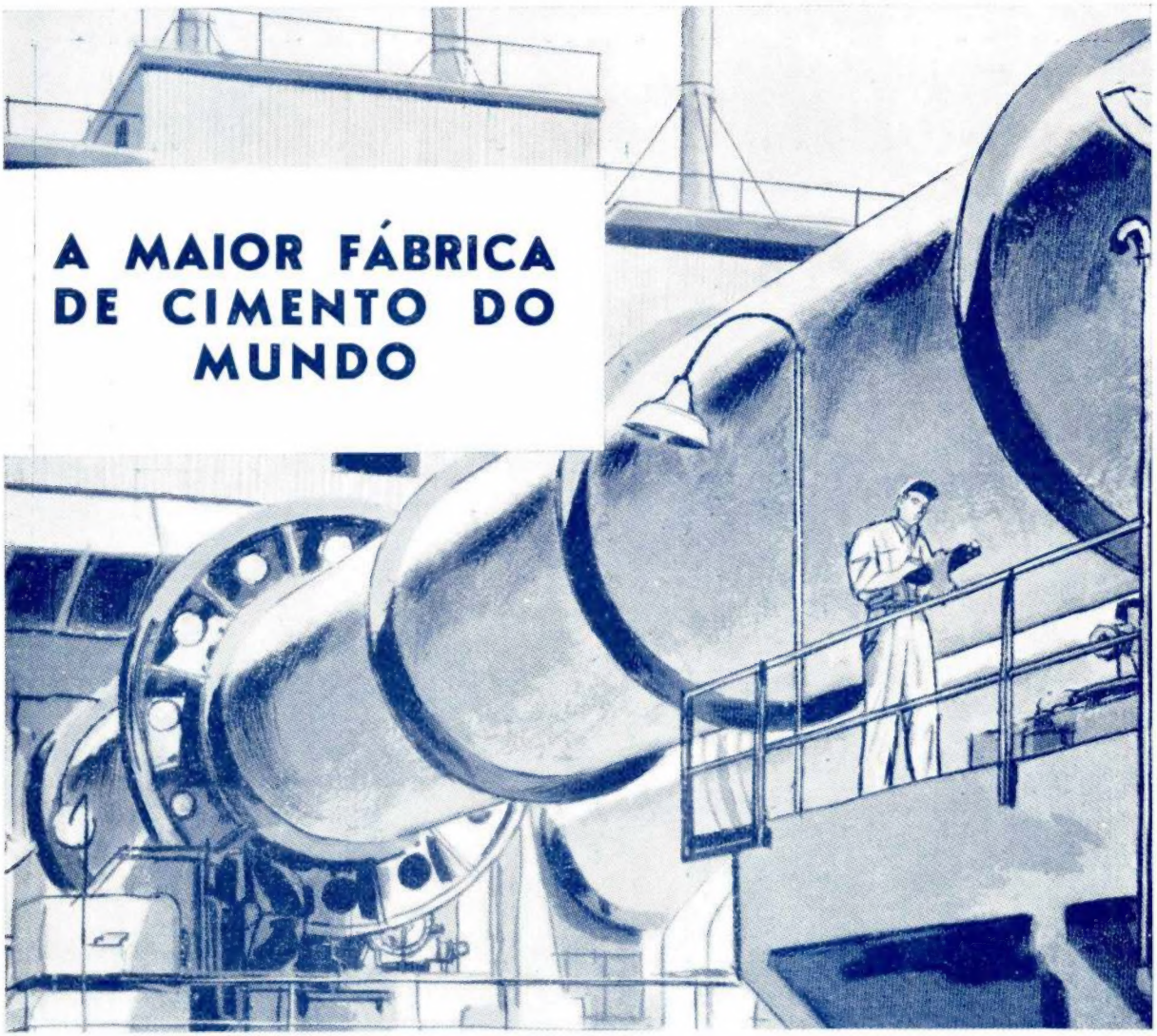
Preço 150$00

Empresa de Sondagens e Fundações

TEIXEIRA DUARTE, L.DA

PR. DA FIGUEIRA, 18. 3.°
TELEF. 3 2774

LISBOA



SUBSTITUIÇÃO DE UMA ENGRENAGEM DE COMANDO (DESPESA SUPERIOR A 250 CONTOS) ADIADA INDEFINIDAMENTE!

Instalada em Alpena, Michingan, encontra-se a maior fábrica de cimento do mundo. Para assegurar uma produção contínua, reduzindo ao mínimo as despesas de manutenção, a Huron Portland Cement Company confia num Plano Mobil de Lubrificação Racional. Eis um exemplo deste compreensivo serviço em acção:

Problema: As engrenagens de quatro fornos estavam a sofrer um desgaste excessivo, o mesmo acontecendo às enormes coroas dentadas cujos dentes se iam tornando tão ásperos que as novas engrenagens sofriam um rápido desgaste depois de instaladas.

Solução: Os engenheiros da Mobil recomendaram um lubrificante com uma composição especial que deteve o desgaste das engrenagens, ao mesmo tempo que ajudou a polir os dentes da coroa.

Resultado: A duração da coroa dentada foi prolongada indefinidamente... 250 contos economizados num só forno.

Outros serviços semelhantes a este têm ajudado continuamente a companhia de cimento a aumentar os lucros devido a um acréscimo da produção... e a uma economia nas despesas de manutenção.

SE TEM QUALQUER PROBLEMA DE LUBRIFICAÇÃO, CONSULTE-NOS.

Mobil

GARANTIA DE ALTA QUALIDADE

3098